

**Zu den Mischungswärmen der Metalle
aus den Gruppen IIb bis Vb
des Periodensystems**

Egon Müller

Zu den Mischungswärmen der Metalle aus den Gruppen IIb bis Vb
des Periodensystems

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

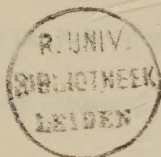
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Egon Müller

aus

Neuburg a. D.

Mai 1958

erstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

mündlichen Prüfung: 25. Juni 1958

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

bin ich für das stets gezeigte Interesse an meiner Arbeit und für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ebenso schulde ich

Herrn Dr. F.E. Wittig

für die Überlassung des Themas, die Förderung meiner Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge Dank.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Die Apparatur	2
1. Der Aufbau	2
2. Die Temperaturregelung	3
3. Die Reaktion im Kalorimeter	4
II. Die Eichung der Apparatur	6
1. Die Auswertung	6
2. Der Wasserwert	8
3. Fehlerbetrachtungen	9
III. Allgemeines über die Mischungswärmen flüssiger Metalle	11
IV. Die Messergebnisse	16
Vorbemerkung	16
1. Das System In-Zn	17
2. Das System In-Cd	20
3. Das System Bi-In	23
4. Das System Bi-Tl	23
5. Das System In-Tl	28
6. Das System Cd-Tl	28
7. Das System Sn-Tl	30
8. Das System Tl-Zn	30
9. Das System Pb-Zn	35
10. Das System Cd-Hg	35
11. Zu den Systemen In-Sn, In-Pb, Pb-Tl, Hg-Pb, Hg-Zn, Hg-In ..	37
Anmerkung	41
V. Diskussion	42
1. Phänomenologisches	42
2. Erklärung	44
3. Der Einzelverlauf der ξ -Kurven	46
4. Zusammenhang zwischen Mischungswärmen und Zustandsdiagramm	47
VI. Zusammenfassung	50
Literaturverzeichnis	51

Einleitung

Lösen sich zwei Flüssigkeiten ineinander, so zeigt uns die bei diesem Vorgang umgesetzte Wärmemenge, inwieweit die Gesamtenthalpie der Mischung von der Additivität abweicht. Diese sogenannte Mischungswärme ist ein messbarer Ausdruck für die Bindungsenergie der Atome oder Moleküle der Mischung, bezogen auf die Energiewerte der unvermischten Partner. Sie ist also eine der Grössen, die uns lehren, wie wir uns den atomaren Zustand der Flüssigkeiten vorzustellen haben.

In der organischen Chemie hängen Mischbarkeit und die damit verwandten Mischungswärmen eng mit der chemischen Ähnlichkeit der Partner zusammen. Die komplizierte Struktur der Moleküle macht hier die Schwierigkeiten verständlich, die bei der Erklärung der Mischungswärmen auftreten. Demgegenüber erwarten wir bei Mischungen aus den elementaren Metallen viel einfachere Verhältnisse. Das Gegenteil scheint jedoch der Fall zu sein. Es konnten bisher keine gesetzmässigen Zusammenhänge oder auch nur grobe Regeln für Vorzeichen und Grösse der Mischungswärmen flüssiger Metalle angegeben werden. Dies mag daran liegen, dass die Messdaten in der Metallchemie noch recht unvollständig oder fehlerhaft sind; denn wegen der erforderlichen hohen Temperaturen gestalten sich hier die Messungen viel umständlicher als entsprechende in der organischen Chemie. Viele Autoren bestimmten daher Mischungswärmen durch EMK- oder Dampfdruckmessungen an flüssigen Legierungen, also mit indirekten Methoden, die zwar theoretisch sehr interessant sind, experimentell aber zu keinen genauen Ergebnissen führen. Allzu leicht kann dann ein fehlerhaftes Ergebnis wirkliche Gesetzmässigkeiten verdecken.

Zuverlässige thermochemische Daten können wir also nur von den direkten kalorimetrischen Messungen erwarten. Auch hier gibt es zwei verschiedene Methoden. Man kann nach Kirchhoff die Mischungswärmen der flüssigen Metalle aus Wärmeinhaltsmessungen ermitteln, wenn man z. B. die leichter bestimmbarcn Bildungswärmen der festen Legierungen bei Zimmertemperatur kennt. Dieses Verfahren, das mit einem Zimmertemperaturkalorimeter auskommt, ist aber nicht genau, da sich dabei die Mischungswärme häufig als Differenz grosser Werte ergibt. Technisch komplizierter ist ein Hochtemperaturkalorimeter, in dem die flüssigen Metalle direkt gemischt werden können, doch liefert es bessere Ergebnisse. Ein solches Kalorimeter stammte erstmals von KAWAKAMI, der einen ersten Überblick über Mischungswärmen von Metallen gab. Die Ergebnisse streuten jedoch sehr stark. Erst in jüngster Zeit wurden von O. J. KLEPPA (Lit. 1) einerseits, von F. E. WITTIG (Lit. 2) und Mitarbeitern andererseits zwei Hochtemperaturkalorimeter entwickelt, mit denen Mischungswärmen auf etwa 1-2% genau gemessen werden können. Für die vorliegende Arbeit konnte das Hochtemperatur-

meter von F. E. WITTIG, F. HUBER (Lit. 3) u. W. SCHILLING (Lit. 4) verwendet werden, das für Temperaturen bis zu 600°C konstruiert ist. Es wird in I nur kurz beschrieben, lediglich die vorgenommenen Veränderungen näher dargestellt und begründet werden.

Neuere Messungen wurden von dem Gesichtspunkt aus durchgeführt, einmal Mischungswärmen im Hinblick auf die Stellung der Mischungspartner im System zu studieren. Wir beschränkten uns hierbei auf die Metalle der Gruppen IIb bis Vb (sog. B-Metalle), die einen verhältnismässig tiefen Schmelzpunkt besitzen. Messdaten fehlten vor allem noch bei den binären Systemen mit In, Tl als Partner und bei solchen mit ausgeprägten Mischungslücken, also bei Pb, da, wo hohe finanzielle oder experimentelle Anforderungen mit einer Messung verbunden waren. Diese Lücken waren gerade bei In und Tl, die unter den Metallen eine zentrale Stellung einnehmen, besonders schmerzlich. Sie sollten mit dieser Arbeit wenigstens teilweise geschlossen werden, so dass eine Betrachtung der Mischungswärmen der B-Metalle fruchtbar wird. Die Metalle Sb, Al und Mg, deren Schmelzpunkt über 600°C liegt, werden in späteren Arbeiten genauer behandelt werden.

I. Die Apparatur

1. Aufbau.

Für diese Arbeit benötigten Temperaturen zwischen 250° und 500°C wurden erzeugt von einem elektrischen Ofen, einem Keramikrohr mit Heizwicklung, das zur Verminderung des radialen Wärmeverlusts in einem Behälter aus Asbestwolfe vertikal aufgestellt war (Abb. 1). Strahlungsbleche schützten den Innenraum des Rohrs vor axialen Wärmeverlusten. Aufgekittete Ni-CrNi-Thermoelemente steuerten ein elektronisches Regelgerät, das die mittlere Heizleistung des Ofens stetig so ändern konnte, dass innen die Temperatur zeitlich auf etwa $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ konstant blieb.

Um die Temperaturkonstanz in dem zylindrischen Innenraum weiter zu erhöhen und die restlichen Temperaturgradienten auszugleichen, war ein massiver, elektrisch beheizbarer Metallblock aus Automatenstahl eingepasst, dessen zylindrischer Innenraum durch Abnehmen eines Deckels samt den darüber befestigten Strahlungsblechen von aussen her zugänglich war (Abb. 1). Ein zweiter Regler, gesteuert durch Thermoelemente dieses Metallthermostaten, wirkte auf dessen Heizleistung so ein, dass im Gleichgewicht die Temperatur innen nur mehr um etwa $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ schwankte.

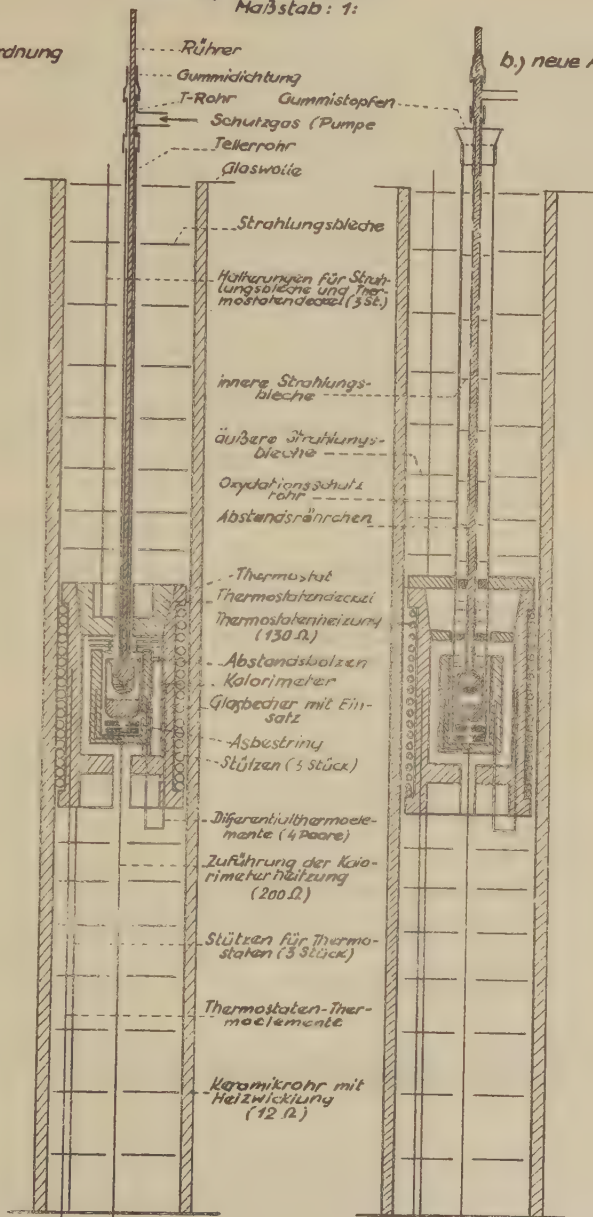
Abb. 1

Die Apparatur

Maßstab: 1:

a) alte Anordnung

b.) neue Anordnung



In diesem temperaturkonstanten Raum stand auf drei Keramikstiften das Kalorimetergefäß, ebenfalls aus Automatenstahl. Darin lief die Reaktion ab, deren Wärmemenge zu bestimmen war. Sie wurde von aussen her in Gang gesetzt, sobald im Innern Temperaturgleichgewicht herrschte. Den Temperaturverlauf des Kalorimeters, bezogen auf die Grundtemperatur des umgebenden Thermostaten, gab dann ein System von Pt-PtRh-Thermoelementen wieder, deren Spannung mit einem Dieselhorstkompensator gemessen wurde. Damit liess sich die Reaktionswärme ermitteln. Das Kalorimeter war oben und unten mit Strahlungsblechen abgedeckt, damit die Wärme möglichst nur radial zum Thermostaten überging. Der Kalorimetermantel enthielt eine elektrische Heizung, die zu Eichmessungen oder zur schnelleren Herstellung des Temperaturgleichgewichts nach dem Einbau der nur vorgewärmten Reaktionsmetalle diente. Die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen bestanden durchwegs im Mischen flüssiger Metalle. Die verschiedenen Möglichkeiten, in denen eine solche Reaktion von aussen durch eine kleine Öffnung hindurch gestartet werden und die Metalle vor Oxydation geschützt werden konnten, werden weiter unten ausführlicher erörtert.

2. Die Temperaturregelung.

Die Temperatur des Ofens war gegeben durch die Spannung von vier hintereinandergeschalteten Ni-CrNi-Thermoelementen. Sie wurde kompensiert an einem Widerstand eines Kompensations-Stromkreises mit genau 1 mA Stromstärke (Abb. 2).

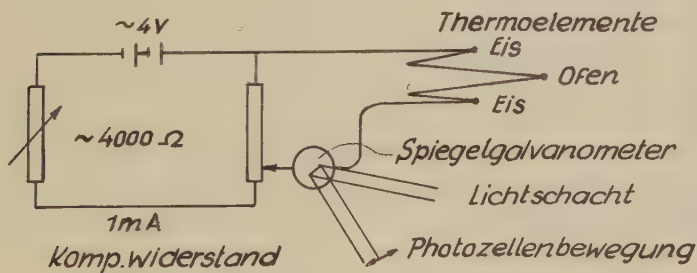


Abb. 2: Temperaturregelung d. Ofens

Der Spiegel eines eingeschalteten Galvanometers war so bei der Solltemperatur unabgelenkt. Über ihn war mit Linsen ein beleuchteter, rechteckiger Lichtspalt abgebildet. Eine periodisch bewegte Photozelle schaltete, sobald sie beleuchtet wurde, über ein Relais einen der Ofenheizung vorgeschalteten Widerstand kurz, so dass mit hoher Leistung geheizt wurde, während sie unbeleuchtet eine geringere

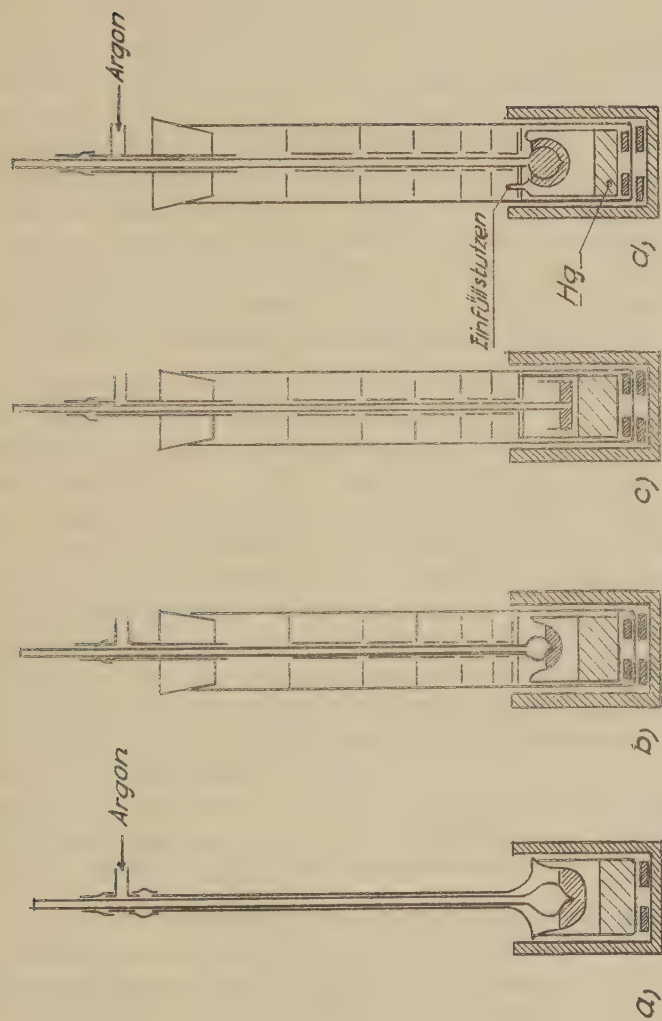
ng bewirkte. Bei ihrer Bewegung war nun bei Solltemperatur des Ofens die Zelle während einer halben Periode vom Spaltbild beleuchtet, während der anderen Hälfte aber unbeleuchtet (Abb. 2). Es stellte sich somit eine ganz bestimmte mittlere Heizleistung des Ofens ein. Wurde dessen Temperatur wegen einer Störung zu niedrig, war die Spannungskompensation gestört; Galvanometer-Nadel und Spaltbild wurden so abgelenkt, dass die Photozelle nun bei ihrer Bewegung länger beleuchtet als unbeleuchtet war, folglich eine grössere mittlere Heizleistung bewirkte. Entsprechendes galt bei Temperaturabweichungen nach oben. Die Modulationsbewegung der Photozelle machte so aus einem Zweipunktregler einen quasistetigen Regler.

Die Regelung des Metallblockthermostaten war grundsätzlich nicht anders. Auch die mechanische Photozellenbewegung war durch eine elektronische Steuerung mit zwei feststehenden Photozellen ersetzt. Die Verstellung des Spaltbildes wirkte sich nun aus im veränderten Beleuchtungsverhältnis der zwei Photozellen, was elektronisch in ein verändertes Verhältnis zwischen Ein- und Ausstrahlung einer Heizleistung übertragen wurde. Da nur noch die Temperaturkonstanzen des äusseren Ofens auszuregulieren waren, genügte beim Metallthermostat eine Heizleistung von etwa 5 Watt, während der Ofen bei 500°C etwa 10 Watt benötigte.

Temperaturkonstanz ist wegen folgender Einflüsse auf einige tausendstel Grad begrenzt: Wegen des natürlichen Nachlassens der Akkumulatorenspannung sinkt der Kompensationsstrom von 1 mA während einer Stunde um 0,005%, was bei einer Temperatur von 500°C einer Unsicherheit von 0,0025° entspricht. Auch wirken sich Schwankungen der Zimmertemperatur auf die Widerstände des Kompensationskreises aus. Wesentlicher scheint jedoch der zuerst von J. MENY beobachtete Effekt zu sein, dass die Beleuchtung des Galvanometer-Nadels zu Erwärmungen und parasitären Thermokräften im Galvanometer führt, durch die schwer nachweisbare Nullpunktschwankungen auftreten können, die die Messung beeinflussen. Die erzielte Temperaturkonstanz genügte jedoch vollkommen, um Wärmemengen bis herab zu 100 Joule auf etwa 1% genau messen zu können.

Die Reaktion im Kalorimeter.

Es bleibt noch zu erörtern, wie die Metalle im Kalorimeter gemischt wurden. Metalle, die gegen Oxydation nicht übermässig empfindlich waren und die zu hohem Dampfdruck besaßen, konnten wie bei früheren Arbeiten in einem von fest aufeinandergekitteten Glasteilen, bestehend aus Becher, Einsatz, Rohr mit Rührer, verwendet werden (Abb. 1a, 3a). Der knapp ins Kalorimeter eingepasste Becher enthielt das leichtere Metall, die aufgesetzte Glasnadel das schwerere. Sie hatte oben eine kleine Öffnung, so dass über das auf-



Der Kalorimeterinhalt (schematisch)

Abb. 3

- a.) Ältere Anordnung mit aufgekittetem Teilerrohr
- b.) c.) Neuere Anordnung mit Oxydationsschutzrohr
- d.) Anordnung für Hg-Messungen

gesetzte, nach aussen führende Tellerrohr die Luft über beiden Metallen abgepumpt und Argon als Schutzgas eingeleitet werden konnte. Ein Glasrührer führte durch das Tellerrohr nach aussen und konnte bequem gehandhabt werden. Er diente einmal zum Zertrümmern des dünnwandigen Glaseinsatzes, wenn die Reaktion eingeleitet werden sollte, und dann zu einer guten Durchmischung der Metalle. Der zur Abdichtung verwendete hitzebeständige Kitt aus Wasserglas und Talkum kann aber nicht verhindern, dass durch Diffusion Sauerstoff nach innen dringt bzw. Metaldämpfe nach aussen gelangen und oxydiert werden. Oxydation kann sogar schon beim Einkitten der Metalle bei Zimmertemperatur eintreten; der Sauerstoff kann nämlich erst nach dem Trocknen des Kitts über das Tellerrohr abgepumpt werden. Solche Einflüsse sind natürlich bei Metallen wie Zn, Cd, In, Sn oder Pb ohne Bedeutung. Bei Tl jedoch, das bereits bei Zimmertemperatur stark oxydiert und daher gewöhnlich in Paraffin aufbewahrt wird, mussten wir, um nicht völlig verfälschte Werte dieses Metalls zu erhalten, eine sicherere Anordnung schaffen. Auch die Mischungswärmen mit Hg waren wegen des hohen Dampfdrucks und der Giftigkeit mit der älteren Anordnung unzugänglich.

Bei der neuen Anordnung reichte ein unten abgeschmolzenes Schutzrohr aus Jenaer Glas von aussen bis ins Kalorimeter (Abb. 1b, 3b). Erst innerhalb dieses Glasrohres waren Becher samt lose eingesetzter Glasschüssel mit den Metallen aufgestellt. Das System von Strahlungsblechen zerfiel nun in zwei Teile, ein inneres und ein äusseres. Die inneren Strahlungsbleche waren am Rührer locker aufgereiht. Ein Gummistopfen schloss das Schutzrohr oben luftdicht ab. Es wurde bereits argongefüllt ins Hochtemperaturkalorimeter eingesetzt. Das enthaltene Thallium war nur einen kurzen Moment während des Einbaus ins Schutzrohr mit Luft bei Zimmertemperatur in Berührung gekommen. Man hätte auch das noch verhindern können, indem man das Tl unter Alkohol abfüllte und diesen darauf abpumpte, jedoch erwies sich diese Vorsichtsmassnahme als unnötig. Im übrigen wurde wie bei der früheren Anordnung verfahren. Anstatt die Aufgesetzte Glasschüssel zu zertrümmern, wurde mitunter auch die Methode nach Abb. 3c benützt. Der Rührer war hierbei am unteren Ende selbst als Behälter für den einen Mischungspartner ausgebildet. Eintauchen in die untere Metallflüssigkeit und Rührbewegungen sorgten für die Vermischung der zwei Komponenten.

Zwar ist nun die Oxydation der Metalle ausgeschlossen, doch können solche mit besonders hohem Dampfdruck aus dem Kalorimeter verdampfen und sich an den kälteren Stellen innerhalb des Schutzrohrs kondensieren. Bei Hg zum Beispiel, das bei 357°C siedet, würde bei einer Arbeitstemperatur von 330°C bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts bereits ein merklicher Bruchteil der Einwage verdampft sein. Wir wählten daher bei Messungen mit Hg die Variante nach Abb. 3d. Becher und Einsatz bestanden hierbei aus einem Stück. Das Hg wurde durch einen Rohransatz eingefüllt, der dann abgeschmolzen wurde.

ersatz nahm den anderen Mischungspartner auf. Bis zum Zertrümmern des es konnte also kein Hg verdampfen und die darauf eingeleitete Reaktion von nach wenigen Minuten beendet. Meist ist auch der Dampfdruck der enden Hg-Legierung stark herabgesetzt. Es ist noch zu beachten, dass sich eren Becherraum leicht ein Überdruck bilden konnte, der beim Zerschlagen esatzes das obere Metall verspritzte. (Der Dampfdruck von Hg bei 330°C ei etwa 0.3 atm). Dem konnte begegnet werden, indem der Schutzgas- noch gewählt bzw. das Hg bei verdünntem Druck eingeschmolzen wurde.

Schutzrohr bringt natürlich eine erhöhte Wärmeleitung vom Kalorimeter ach aussen mit sich. Dass diese die gute Reproduzierbarkeit der Messungen einschränkt, das zeigen die im nächsten Kapitel zu besprechenden Wasser- stimmungen.

Hilfe des Oxydationsschutzrohrs kann der Anwendungsbereich unseres emperaturkalorimeters wesentlich erweitert werden. Vor allem können bisherigen Untersuchungen auf die Alkalimetalle und ähnliche empfind- substanzen ausgedehnt werden.

II. Die Eichung der Apparatur

Auswertung.

e Messung lieferte den zeitlichen Temperaturverlauf des Kalorimeters ber dem Thermostaten (Abb. 4). Daraus war die Reaktionswärme zu er- n. Im Idealfall fließt sie nur durch Strahlung von der Kalorimeteroberfläche emperaturkonstanten Umgebung ab. Die Fläche F , die aus der Temperatur- urve und der Gleichgewichtstemperatur gebildet wird, ist ihr dann bei u grossen Temperaturerhöhungen proportional:

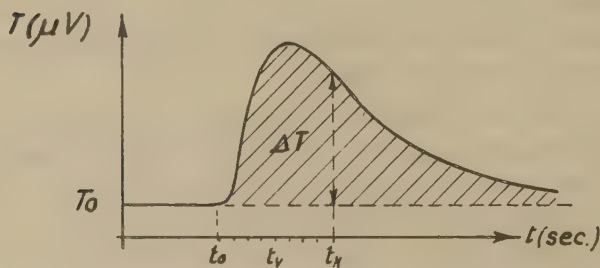


Abb. 4: Temperaturverlauf des Kalorimeters

Es seien Q die Reaktionswärme, t die Zeit, T_0 die Gleichgewichtstemperatur, ΔT die Temperaturerhöhung des Kalorimeters, A eine Kalorimeterkonstante.

$$\frac{dQ}{dt} = A [(T_0 + \Delta T)^4 - T_0^4] = 4 \cdot A T_0^3 \cdot \Delta T = K \Delta T$$

$$Q = \int_{t_0}^{\infty} K \Delta T dt = KF$$

Die Vernachlässigung der höheren Potenzen von ΔT bringt bei unseren Mess-temperaturen ($T_0 = 500-800^\circ K$) und den geringen Temperaturerhöhungen des Kalorimeters ($T = 0.1-3.0^\circ$) einen Fehler von weniger als 0.05%. Wegen der sehr genauen Proportionalität zwischen Temperaturdifferenzen und gemessenen Thermospannungen mussten die Messwerte nicht umgerechnet werden.

Die Fläche ergibt sich nun einfach durch Addition der alle 50 sec abgelesenen Thermospannungen ΔT_v bis zu einigen Werten hinter dem Maximum (bis zu ΔT_N bei t_N in Abb. 4). Dann verläuft die Temperatur-Zeit-Kurve, da die Reaktion beendet ist, praktisch exponentiell und liefert folgenden Flächenbeitrag:

$$\int_{t_N}^{\infty} A \cdot e^{-kt} \cdot dt = \frac{A \cdot e^{-kt_N}}{k} = \frac{\Delta T_N}{k} ;$$

die Abkühlungskonstante k ist aus dem Kurvenverlauf durch Logarithmieren zu ermitteln. Im ganzen erhalten wir für die Reaktionswärme:

$$Q = KF = K \cdot \left(\sum_{v=1}^{N-1} \Delta T_v + \frac{\Delta T_0 + \Delta T_N}{2} + \frac{\Delta T_N}{k} \right) \\ = \frac{K}{k} \left[\Delta T_N + k \cdot \left(\sum_{v=1}^{N-1} \Delta T_v + \frac{\Delta T_0 + \Delta T_N}{2} \right) \right] = W \Delta T_{id} .$$

Der Klammerausdruck ergibt sich aus den Messwerten, der Faktor K bzw. $\frac{K}{k}$ aus Eichmessungen, bei denen Q elektrisch erzeugt wird und durch Strom-, Spannungs- und Zeitmessung genau bekannt ist. K/k wollen wir als Wasserwert W des Kalorimeters bezeichnen, da diese Grösse in erster Näherung mit der Wärmekapazität übereinstimmt. Abweichungen rühren daher, dass das Kalorimeter nicht auf einheitlicher Temperatur steht, so dass auch die Abkühlungsfunktion nicht rein exponentiell ist. Der obige Klammerausdruck kann auch als idealisierte Temperaturerhöhung ΔT_{id} aufgefasst werden. Zwei Auswertungsbeispiele bringt Tab. 1.

thermischen Möglichkeiten, die von der Auswertmethode herrühren, ergeben sich, dass die Thermoelemente, die isoliert in Bohrungen sitzen, nicht genau mittlere Temperatur der abstrahlenden Oberfläche angeben, dass eine rest-Wärmeleitfähigkeit entlang den Zuführungsdrähten des Kalorimeters und der Glaseinführung besteht, und vor allem daraus, dass die Abkühlung nicht rein exponentiell ist. Da diese Abweichungen von einem idealen Kalorimeter bei Messung und Eichung gleichermassen auftreten, sind sie ohne Bedeutung.

Man kann die angegebene Auswertungsvorschrift einfach als Definitionsvorschrift für den Wasserwert W auffassen. Wie die Eichmessungen zeigen, ist diese Grösse dann im allgemeinen auf besser als 1% reproduzierbar. Ähnliche Eigenschaften dürfen wir für die Reaktionswärmen erwarten.

Der Wasserwert.

Ältere Anordnung.

Bei der Eichung hatten wir zwei verschiedene Möglichkeiten: Die Wärme konnte entweder im Kalorimetermantel oder innerhalb der Kalorimeterflüssigkeit erzeugt werden (Abb. 5). Da die Eichung eine möglichst getreue Nachahmung der Wärmeentwicklung bei einer Reaktion sein soll, interessieren uns in erster Linie die Eichungen. Tabelle 2a, ferner hier nicht aufgeführte Messungen zeigen, dass bei der älteren Anordnung die mit der Aussenheizung bestimmten Wasserwerte mit den anderen praktisch gleich sind, sowohl bei verschiedenen Temperaturen als auch bei verschiedenen Einfüllmengen des Kalorimeters. Das ist auch theoretisch zu erwarten, solange praktisch alle Wärme nur über die Kalorimeteroberfläche durch Strahlung abwandert.

Die Tabelle 2a zeigt weiter, dass die verschiedensten Wärmemengen (100-1500 Joule), erzeugt mit den verschiedensten Leistungen (1-14 Watt), zu denselben Wasserwerten führen, wie es auch die Theorie eines idealen Kalorimeters fordert. Damit erst wird unser Auswertverfahren brauchbar.

Da der Wasserwert näherungsweise der Wärmekapazität gleich ist, wird er von der Temperatur und Einfüllmenge des Kalorimeters abhängen. Nach Tabelle 2b und Abb. 6 ist die Abhängigkeit von der Anzahl Gramm Atome des eingesetzten Füllmetalls praktisch linear, und zwar unabhängig von der Metallart. Die Ausgleichsrechnung liefert:

$$W = 8.42 + 0.77 n \quad \text{bei } 350^{\circ}\text{C}$$

$$W = 8.59 + 0.90 n \quad \text{bei } 460^{\circ}\text{C}.$$

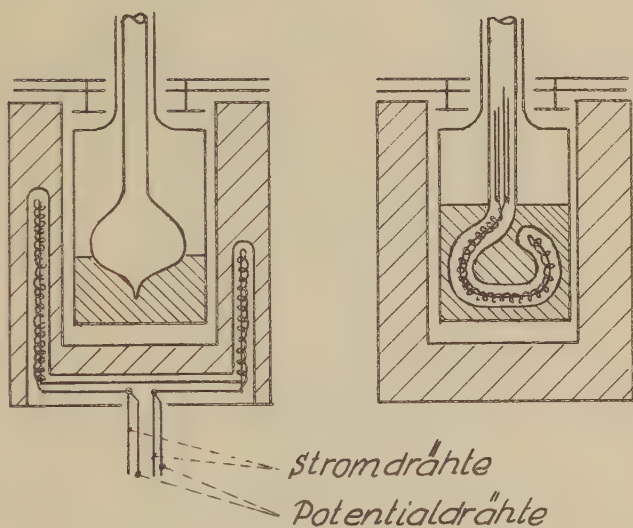


Abb. 5 Die elektrische Eichung

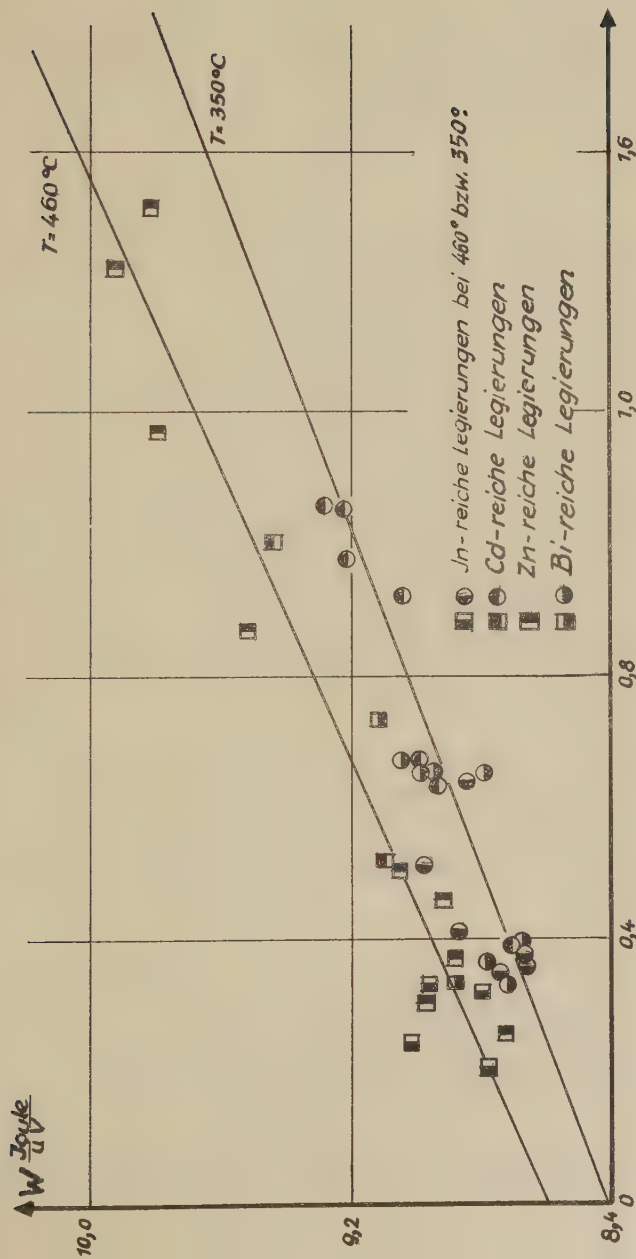


Abb. 6 : Die Anhängigkeit des Wasserwerts von der Anzahl g-Atome

Das bedeutet, dass die Molwärmen der flüssigen Metalle bei 350°C etwa $0.77 \text{ Joule}/\mu\text{V} = 7.3 \text{ cal}/\text{Grad}$ betragen und sich bis 460°C um über 15% erhöhen. Der genannte Wert stimmt sehr gut mit Literaturangaben überein (Molwärme bei In 7.5, Tl 7.5, Pb 6.8, Sn 7.3, Bi 7.5 cal/Grad), nicht dagegen die gefundene Temperaturabhängigkeit. Allerdings sind unsere diesbezüglichen Angaben bei einer Streuung der Wasserwerte um 1% nur auf etwa 10% sicher. — Die Temperaturabhängigkeit des Wasserwerts ist im ganzen jedoch ziemlich gering.

b) Anordnung mit Oxydationsschutzrohr.

Bei der neuen Anordnung sind die kalorimetrischen Verhältnisse komplizierter. Die Wasserwerte, die nun wegen des zusätzlichen Schutzrohrs höher ausfallen, ergeben sich nach Tabelle 3 wieder unabhängig von Leistung und Wärmemenge, doch sind die mit der Aussenheizung bestimmten kleiner als die Innenwasserwerte. Das rührt daher, dass bei inneren Überhitzungen des Kalorimeters prozentual mehr Wärme nach oben abgeleitet wird als bei äusseren, die durch erhöhte Abstrahlung schnell gemässigt werden. Wir verwendeten daher zur Berechnung der Mischungswärmen nur die Ergebnisse der Inneneichungen, deren Reproduzierbarkeit bei etwa 1% lag. Zu den Tabellenwerten muss bemerkt werden, dass bei Messungen mit über 10 Watt Heizleistung kein Spannungsstabilisator mehr verwendet werden konnte, so dass sie statt auf 0.1% nur auf 1-2% genau bestimmt werden konnten. Da bei den Versuchen beim Mischen der Metalle Leistungen bis zu 20 Watt vorkamen, wie aus dem Verlauf der Temperaturkurven abzuschätzen war, sollten auch diese Grössen in die Eichmessungen mit einbezogen werden. Doch waren auch hier keine systematischen Abweichungen von den übrigen Wasserwerten festzustellen.

Bei den Messungen wurden im allgemeinen 0.5 Grammatome des Versuchsmetalls verwendet, so dass wir meist mit dem ausgeglichenen Wasserwert von 9.66 (bei 350°) bzw. 9.91 Joule/ μV (bei 500°) auskamen. Nur selten wurden die in Tabelle 3 angegebenen Formeln für die allgemeine Abhängigkeit des Wasserwerts von der Molzahl n benötigt.

3. Fehlerbetrachtungen.

Nachdem gezeigt worden ist, dass der Wasserwert auf etwa 1% reproduzierbar ist, sollen noch die Möglichkeiten für systematische Fehler bei der Bestimmung von Mischungswärmen untersucht werden. Solche systematischen Abweichungen sind nur denkbar

- 1) infolge fehlerhafter Bestimmung der bei der Eichung im Kalorimeter entwickelten Jouleschen Wärme,

lge von Unterschieden beim Mischungs- und Eichvorgang, welcher letzterer eine getreue Nachbildung des ersteren sein sollte,

lge von Einflüssen der Mischungspartner selbst, wie Oxydation, Verdampfung, Verunreinigungen, ungenügende Durchmischung.

1) Die Joulesche Wärme beim Eichvorgang wurde auf etwa 0.1 % durch Strom und Spannung des Kalorimeterwiderstandes ermittelt. Dazu ein elektronischer Spannungsstabilisator und empfindliche Ableseinstrumente (Hartmann u. Braun, Klasse 0.2) erforderlich. Die verwendete Stoppuhr mehrmals mit einer Normaluhr verglichen. Voltmeterstrom und Spannung an den Potentialdrähten bedingten eine entsprechende Korrektur an der Leistung, die zwischen +0.2 und -2.2 % lag. Eine kleine Unsicherheit bleibt wegen der Wärmeableitung der Heizwendel entlang ihren Zuführdrähten; die auch hier entwickelte Joulesche Wärme wirkt jedoch diesem entgegen. Eine Abschätzung ergibt, dass die so im Kalorimeter entwickelte Wärme auf etwa 0.1 % sicher anzugeben ist.

2) Bei der Anordnung mit Oxydationsschutzrohr haben sich Unterschiede von etwa 3 % zwischen Aussen- und Innenwasserwerten ergeben. Wir verwenden die letzteren, da nur die Innenheizung der Wärmeentwicklung beim Erhitzen der Metalle völlig entsprach. Dass bei Abkühlungen derselbe Wasserwert erhalten war wie bei Erwärmungen, wurde durch Kompensationsmessungen bewiesen, bei denen eine endotherme Mischungswärme und Joulesche Wärme gleichzeitig entwickelt wurden. Da er unabhängig von der Leistung war, ist daraus kein nachteiliger Unterschied zwischen Eich- und Mischvorgang zu erwarten, dass die Wärme hier nicht mit konstanter Leistung entwickelt wird. In den Inneneichungen verwendete Glasspirale mit Heizwendel war bei den Messungen der Mischungswärmen ersetzt durch Rührer und Glaseinsatz, die etwa die gleiche Wärmekapazität besaßen.

3) Damit auch bei sehr empfindlichen Metallen eine restliche Oxydation die Messungen nicht verfälschen konnte, wurde die Anordnung mit Oxydationsschutzrohr geschaffen. Verdampfung der Metalle spielte bei den verwendeten Temperaturen nur bei Quecksilber eine Rolle; es wurde daher stets in Glasbechern geschmolzen, wie schon erörtert. Die vollständige Durchmischung der Partner wurde durch intensives Rühren erreicht, wobei eine Rührwärme nicht nachweisbar. Die Metalle selbst waren als chemisch rein bezogen, die Reinheit des verwendeten Indiums und Thalliums war mit 99.99 angegeben.

Die genannten Einflüsse werden also keinen wesentlichen systematischen Fehler verursachen, wenngleich sie die Streuungen der Messergebnisse auf etwa 0.5 % erhöhen.

III. Allgemeines über Mischungswärmen flüssiger Metalle

Die integralen Mischungswärmen $\Delta H(x)$ geben die Enthalpieänderung wieder, die sich ergibt, wenn 1 Grammatom Legierung aus den reinen Metallen gebildet wird. Das Extremum von $\Delta H(x)$ wird deshalb nahe bei der Konzentration $x=0.5$ auftreten, während die Randpunkte $x=0$ und $x=1$ Nullstellen sind (Abb. 7).

Daher wird folgender, zunächst formale Ansatz naheliegend:

$$\Delta H(x) = x(1-x) \cdot \xi(x).$$

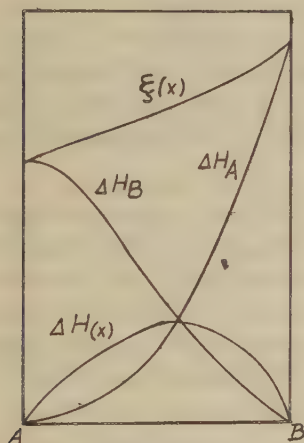


Abb. 7.

Ergibt sich hierbei die Funktion $\xi(x)$ als Konstante, so sind die Mischungswärmen sowohl proportional der Anzahl Atome des einen Partners als auch der des anderen. Ist $\xi(x) = 0$ im ganzen Konzentrationsbereich, so spricht man von idealer, ist $\xi(x)$ konstant, von regulärer, ist $\xi(x)$ linear, von subregulärer Mischung. Ist der Mischungsvorgang endotherm, so ist $\Delta H(x) > 0$ und $\xi(x) > 0$, ist er exotherm, dann ist $\Delta H(x) < 0$ und $\xi(x) < 0$. Die ξ -Funktion gibt die Feinheiten von $\Delta H(x)$ deutlich wieder und ist daher zum Ausgleich von Messpunkten und zum Vergleich der Mischungswärmen bei verschiedenen Systemen

besser geeignet als $\Delta H(x)$, worin noch der gemeinsame Faktor $x(1-x)$ enthalten ist. Es wird sich zeigen, dass die Elimination von $x(1-x)$ aus $\Delta H(x)$ auch physikalisch sinnvoll ist.

Unter den partiellen Mischungswärmen $\Delta H_A(x)$ bzw. $\Delta H_B(x)$ versteht man die Wärmemenge, die verbraucht wird, wenn ein Grammatom des Stoffes A bzw. B in unendlich viel Mischung aus den Stoffen A und B mit der Konzentration x des Partners A gelöst wird. Sie errechnen sich aus den integralen Größen wie folgt:

$$H_A(x) = H(x) + (1-x) \frac{dH(x)}{dx} ;$$

$$H_B(x) = H(x) - x \frac{dH(x)}{dx} .$$

Es lässt sich hieraus zeigen, dass die ersten Lösungswärmen $\Delta H_A(0)$ bzw. $\Delta H_B(1)$ mit den Endpunkten der ξ -Kurve zusammenfallen, dass sich ferner $\Delta H_A(x)$, $\Delta H_B(x)$ und $\Delta H(x)$ im Maximum von $\Delta H(x)$ schneiden müssen (Abb. 7).

igen Formeln zeigen, dass sich solche partiellen Grössen auch mit der bekannten Tangentenkonstruktion aus den integralen Grössen ermitteln lassen.

Wöhnlich sind die integralen Mischungswärmen und damit die daraus abgeleiteten partiellen Grössen weitgehend temperaturunabhängig. Dies ist an mehreren metallischen Systemen experimentell nachgewiesen (Bi-Zn, In-Hg, Bi-Pb, Cd-Pb) und entspricht der Neumann-Kopp'schen Regel von der Additivität spezifischen Wärmen bei Legierungen. Nach den bisherigen Kenntnissen sind lediglich Systeme mit Sn als Mischungspartner gelegentlich eine schwache temperaturabhängigkeit zu zeigen (Sn-Zn, Cd-Sn). Wir brauchen daher bei systematischem Vergleich der Mischungswärmen von Systemen der B-Metallreihe zu beachten, dass sie bei den verschiedensten Temperaturen zwischen 0 und 700°C gemessen worden sind.

Mischungswärmen $\Delta H(x)$ können ausser durch kalorimetrische Methoden auch indirekt bestimmt werden, nämlich durch Dampfdruck- oder EMK-Messungen. Die letzteren gehen aus von einem galvanischen Element der Art A/A-Ionen/AB, wobei die Legierung AB edler sein muss als das Metall A. Die EMK E und ihre temperaturabhängigkeit dE/dT ergeben dann die Aktivitäten und nach der Gleichung von Helmholtz-Gibbs die partiellen Mischungsenthalpien des unedleren Metalls:

$$-RT \cdot \ln a_A = z \cdot F \cdot E;$$

$$\Delta H_A(x) = z \cdot F \left(E + T \frac{dE}{dT} \right) \quad z = \text{Wertigkeit, } F = \text{Faraday-Zahl}$$

Die Gleichung von Gibbs-Duhem-Margules liefert dann durch numerische Integration die zugehörigen zweiten partiellen Grössen a_B bzw. $\Delta H_B(x)$. Aus den partiellen Mischungswärmen liefern obige Gleichungen dann die integralen:

$$\Delta H(x) = x \cdot \Delta H_A(x) + (1-x) \Delta H_B(x).$$

Aus den Dampfdruckmessungen werden die Aktivitäten $a_A = p_A/p_0$ bzw. $a_B = p_B/p_0$ der Legierungsbestandteile und ihre temperaturabhängigkeit bestimmt. Damit erhält man ähnlich wie oben:

$$\Delta H_A(x) = RT \cdot \ln a_A + T \frac{d}{dT} (RT \ln a_A) = 2 RT \ln a_A + RT^2 \frac{d \ln a_A}{dT}.$$

Die indirekten Methoden führen verständlicherweise zu keinen genaueren Ergebnissen für die Mischungswärmen. Das zeigen auch die grossen Abweichungen der Ergebnisse verschiedener Autoren voneinander. EMK-Messungen sind meist genauer als Dampfdruckmessungen. Sie liefern die partielle freie Energie recht

genau (etwa 1%), weniger genau die Entropie (etwa 3%), ziemlich ungenau die partiellen Mischungswärmen, die sich als Differenzen grosser Werte ergeben. Die indirekten Methoden haben aber den Vorteil, dass sie auch die Funktionen für die freie Enthalpie und die Entropie liefern, also für die Grössen, die die Stabilität einer Legierung bedingen. Bei alleiniger Kenntnis der Mischungswärmen, wie sie die Kalorimetrie liefert, kann das thermodynamische Potential ΔG nur bei Annahme von idealer Mischungsentropie näherungsweise angegeben werden:

$$\Delta G(x) = \Delta H(x) - T \cdot \Delta S(x) = \Delta H(x) - T[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] .$$

Da das idealisierte Entropieglied bei allen Legierungen bei bestimmter Temperatur gleich ist, kann also die Mischungswärme bzw. die ξ -Funktion als relatives Mass für die Stabilität dieser Legierungen betrachtet werden.

Je höhere Werte die ξ -Kurve annimmt bzw. je mehr die Mischungswärmen endotherm ausfallen, desto weniger stabil wird die Legierung sein, desto eher ist im Zustandsdiagramm eine Mischungslücke zu erwarten und desto ausgedehnter wird eine solche sein. Bei sehr ausgedehnten Mischungslücken sind die Mischungsenthalpien in den allein interessierenden einphasigen Randgebieten etwas schwieriger zu messen, weil hier $\Delta H(x)$ gegen Null absinkt (Abb. 8). Da jedoch andererseits $\Delta H(x)$ bei bestimmter Konzentration im homogenen Randgebiet um so grösser ausfällt, je ausgedehnter die benachbarte Mischungslücke ist, können noch kleinste Löslichkeitsbereiche kolorimetrisch erfasst werden (0.5%). Die hypothetischen Mischungswärmen im übrigen Bereich, die wir erhielten, wenn sich die Partner

auch hier vollständig vermischten, ergeben sich dann durch Extrapolation der Randwerte von $\Delta H(x)$ bzw. der einfacheren, meist linearen ξ -Funktion. Erinnern wir uns an die Temperaturunabhängigkeit der Mischungswärmen, so verlieren die extrapolierten Werte ihren hypothetischen Charakter; denn bei genügend hoher Temperatur kann die Mischungslücke beliebig weit zurückgedrängt werden, falls nicht vorher die Siedetemperatur erreicht wird.

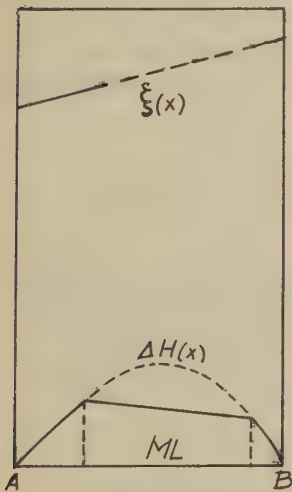


Abb. 8.

Im zweiphasigen Gebiet nehmen die bei bestimmter Temperatur tatsächlich messbaren Mischungswärmen einen linearen Verlauf an, da sich in dem betreffenden Konzentrationsintervall auch das Mengenverhältnis der zwei Phasen linear mit der Konzentration ändert (Abb. 8). Die so erhaltene Gerade ergibt mit der Kurve für die Mischungswärmen des homogenen Gebiets zwei

punkte, aus denen die Ausdehnung der Mischungslücke entnommen werden
Führt man daher Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch, so
die gesamte Entmischungskurve im Zustandsdiagramm kalorimetrisch ermit-
rden. Dieses Verfahren ist bereits in einer vorhergehenden Arbeit (Lit. 5)
tem Bi-Zn angewendet worden.

Die Mischungswärmen treten offensichtlich dann auf, wenn die Energien
der Vermischung der Stoffe A und B gebildeten AB-Bindungen kleiner
als die AA-Bindungen und BB-Bindungen zwischen den Atomen der Ausgangs-
Durch Betrachtung solcher Bindungskräfte kann das Verhalten regulärer
Mischungen mit folgenden idealisierenden Voraussetzungen theoretisch erklärt
werden:

Die Bindungskräfte sollen nur kleine Reichweite haben. Wir haben dann ein-
heitliche AA-, BB-, und AB-Bindungen mit den Energien E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} .

Das Mischungsvolumen soll Null sein. Damit sind die Energien E_{AA} , E_{BB}
und E_{AB} unabhängig von der Konzentration.

Die Koordinationszahl n soll konstant und bei beiden Partnern gleich sein.

Die Verteilung der Atome in der Mischung soll statistisch sein. Das ist im
allgemeinen nur dann der Fall, wenn im Ausdruck für die freie Energie die Mi-
schungswärme gegen das Entropieglied zu vernachlässigen ist: $\Delta G = \Delta H -$
 $T \Delta S$.

Dies ist der Fall bei nahezu idealen Mischungen oder bei hohen Temperaturen.

Beim Mischen der zwei Flüssigkeiten werden nun eine Anzahl AA- und BB-
Bindungen zerrissen und dafür eine entsprechende Anzahl v_{AB} von AB-Bindungen
gebildet. Für die Mischungswärmen erhält man daher:

$$\Delta H = v_{AB} \cdot \left(\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} \right).$$

Im Grammatom Legierung gibt es bei der Koordinationszahl n im ganzen
 N_L verschiedene Bindungen (N_L = Loschmidtsche Zahl). Wegen der statisti-
schen Verteilung ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine solche Bindung eine AB-
Bindung ist, gleich $2x_A x_B$ (x_A , x_B Molenbrüche, $x_A + x_B = 1$). Damit erhalten

$$v_{AB} = x_A \cdot x_B \cdot n \cdot N_L = x(1-x) n N_L ;$$

$$\Delta H(x) = x(1-x) n N_L \left(\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} \right) ;$$

$$\xi(x) = n N_L \left(\frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} \right) = \text{const.}$$

Die ξ -Funktion ist also bei den genannten Näherungen eine Konstante, die Mischungswärmen bilden eine Parabel. Sind Q_A und Q_B die molaren inneren Verdampfungswärmen der reinen Stoffe, so sind die Bindungsenergien zwischen gleichen Atomen bei Bildung einatomiger Dämpfe:

$$E_{AA} = \frac{Q_A}{n N_L} ; \quad E_{BB} = \frac{Q_B}{n N_L} ;$$

die Mischungswärmen liefern somit auch die absoluten Werte der Energien der AB-Bindungen:

$$E_{AB} = \frac{1}{n N_L} \left(\frac{Q_A + Q_B}{2} - \xi \right) .$$

Wir werden im folgenden sehen, dass die ξ -Funktionen meist nicht konstant sind. Die obigen Näherungen sind für die meisten Systeme sehr grob. Meist sind Ionenradien und damit Koordinationszahlen der Partner verschieden, das Mischungsvolumen ist nicht Null, der Energiezustand der Leitfähigkeitselektronen ändert sich mit der Konzentration. Da jedoch die Eigenschaften flüssiger Legierungen, wie Leitfähigkeiten oder Dichten, nur wenig bekannt sind, können die Abweichungen der Mischungswärmen von der Regularität heute noch nicht zufriedenstellend erklärt werden. Theoretische Ansätze von van LAAR (Lit. 6) u. PRIGOGINE (Lit. 7) stimmen entweder mit den experimentellen Erfahrungen nicht überein oder können mangels experimenteller Daten nicht geprüft werden.

Gegenwärtig scheint es daher am fruchtbarsten zu sein, möglichst viele Systeme auf Gemeinsamkeiten in ihren Mischungswärmen zu untersuchen, vor allem hinsichtlich der Stellung der Partner im Periodensystem. Dabei wollen wir uns einen Überblick verschaffen, welche Abweichungen von regulären Ansatz überhaupt beobachtet werden, ob sie regelmässigen Charakter zeigen, und mit den individuellen Eigenschaften der Elemente verknüpft werden können.

IV. Die Messergebnisse

merkung.

allgemeinen wurden die integralen Mischungswärmen durch Vereinigung
nen Metalle gewonnen. Manchmal jedoch wurden so erhaltene Legierungen,
e z. B. hohen In- oder Tl-Gehalt aufwiesen, aus Ersparnisgründen weiter-
det. Um die gesamte integrale Mischungswärme zu erhalten, war dann
so gemessenen Wärmewert die Mischungswärme der eingewogenen flüssi-
gierung zu addieren. Dieses möglicherweise bereits mit einem Fehler
ete Additionsglied machte jedoch meist nur einen kleinen Bruchteil aus,
die Streuungen solcher Messungen nicht merklich höher ausfielen.

Jedem System sind im folgenden die Messergebnisse in einer Tabelle
mangestellt. Hierin bedeutet:

Einwaage des einen Mischungspartners in Gramm.

Einwaage des zweiten Partners in Gramm.

Menge der an Stelle von Metall Me II eingewogenen Me II-reichen
Legierung.

Konzentration (Mol %) der eingewogenen Legierung.

Gehalt der beim Mischen entstehenden Legierung an Me I,
errechnet aus den Daten der Einwaage (x).

Gehalt der Legierung an Me II (y).

Zahl der eingewogenen Grammatome.

Wasserwert des Kalorimeters; die Abhängigkeit von n ist durch die
Formeln in Tab. 3 und Tab. 2 gegeben. Dimension Joule/ μ V.

Idealisierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters in μ V.

ΔQ : Gemessene Wärmemenge in Joule.

Mischungswärme der eingewogenen Legierung, falls eine solche
an Stelle von reinem Metall eingewogen wurde.

$+Q'$
n Mischungswärme der entstehenden Legierung in Joule pro
Grammatom.

ξ : Wert der ξ -Funktion. (Die erhaltenen ξ -Werte wurden mit der
Methode der kleinsten Quadrate durch Polynome ausgeglichen.
Häufig lässt sich $\xi(x)$ durch eine Gerade wiedergeben, der even-
tuell noch eine Exponentialfunktion überlagert ist.)

$\bar{\xi}$: ξ -Wert der ausgeglichenen ξ -Kurve.

$\overline{\Delta H}$: Ausgeglicherer Wert für die Mischungswärme $\Delta H(x)$.

$\varepsilon_1 = \Delta H - \overline{\Delta H}$: Relativer Fehler der Messpunkte in Joule für $\Delta H(x)$.

$\varepsilon_2 = \xi - \bar{\xi}$: Relativer Fehler der Messpunkte für $\xi(x)$.

Neben dieser Tabelle mit den Versuchsdaten sind als Ergebnis die errechneten Funktionen für $\xi(x)$, $\Delta H(x)$, $\Delta H_{\text{Me I}}$, $\Delta H_{\text{Me II}}$ zusammengestellt und äquidistante Werte tabelliert. Für $\Delta H(x)$ ist ferner der Extremwert ΔH_{max} mit dazugehöriger Konzentration x_{max} ausgerechnet worden. Die genannten Funktionen sind graphisch dargestellt und werden, soweit das möglich ist, mit den Literaturangaben verglichen.

1. Das System In-Zn.

Dieses System zeigt stark endotherme, d. h. positive Mischungswärmen. Sie wurden bei 460°C mit der älteren Anordnung gemessen. Tab. 4 zeigt die Versuchsdaten und Messergebnisse, die in Abb. 9 und 10 graphisch dargestellt sind. Obwohl meist nur mit einer Kalorimeterfüllung von 0.33 Grammatomen gearbeitet wurde, ist die Streuung der Messpunkte recht gering. Die ξ -Kurve zeigt den typischen Verlauf, wie wir ihn schon von vielen Systemen her kennen. Sie lässt sich sehr gut durch eine Gerade darstellen, der eine Exponentialfunktion überlagert ist. Diese bringt nur für Konzentrationen $x_{\text{Zn}} > 0.8$ merkbliche Beiträge.

Für das System In-Zn liegen noch zwei neuere Arbeiten vor. SVIRBELY u. SELIS (Lit. 8) haben bei 12 Konzentrationen die EMK und ihre Temperaturabhängigkeit gemessen, woraus die Mischungswärmen bei 700°C errechnet wurden. Die Werte liegen um etwa 10 % unter denen dieser Arbeit. Es ist unwahrscheinlich, dass das auf eine Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen zurückzuführen ist. Die resultierende ξ -Kurve zeigt am Ende ein merkwürdiges Absinken, das aber nach unseren Messungen nicht real ist.

W. OELSEN (Lit. 9) erhielt die Mischungsenthalpien aus Messungen des Wärmeinhalts von Legierungen. Die Qualität dieser Methode hängt ab vom Zustandsdiagramm und von der Grösse der Mischungswärmen. Während sie im System Bi-Cd um 50 % zu grosse Werte lieferte, stimmen die Ergebnisse bei In-Zn mit unseren Messungen gut überein. Die Abweichungen bei nicht zu grossen Konzentrationen betragen zwischen 0 und 5 %. Für die Randpunkte können wir aber keine Schlüsse hinsichtlich des Verlaufs der ξ -Kurve ziehen. Der Absolutfehler ist konzentrationsabhängig, weshalb die Gestalt der ξ -Kurve verzerrt wird.

1	90.60	3.34			2.06	97.94	1.415	0.86	50.5	497.9		351.9	17447	352.0	0	17459	-8
2	96.30		3.66	89.62	2.02	97.98	1.506	9.95	47.9	476.6	34.5	339.3	17110	346.7	-12	17482	-372
3	74.40	1.79	1.70	85.59	2.49	97.51	1.169	9.64	50.2	483.9	55.1	428.6	17652	418.3	+10	17230	+422
4	31.29	2.74			4.76	95.24	0.503	9.04	38.7	349.8		696.1	15355	740.8	-45	16342	-987
5	21.03	4.11			10.02	89.99	0.357	8.91	55.7	496.3		1388.6	15406	1388.1	0	15401	+5
6	16.85		19.24	69.43	29.72	70.27	0.451	9.00	95.6	860.4	477.0	2967.3	14205	2957.1	+10	14157	+48
7	14.49		13.80	89.62	32.44	67.56	0.348	8.90	107.2	954.1	130.2	3120.3	14238	3070.7	+50	14012	+226
8	7.87		13.00	85.59	42.85	57.15	0.241	8.81	70.1	617.6	169.5	3264.6	13331	3295.6	-31	13458	-127
9	9.87		16.70	89.62	45.02	54.98	0.303	8.86	93.8	831.1	157.4	3260.2	13172	3302.4	-42	13342	-170
10	4.03	16.07			69.43	30.57	0.202	8.77	56.8	498.1		2470.7	11640	2556.2	-86	12043	-403
11	3.08	32.13			85.59	14.41	0.327	8.88	51.7	459.1		1404.4	11388	1379.0	+25	11182	+206
12	2.20	33.31			89.62	10.38	0.324	8.88	37.7	334.8		1034.0	11113	1020.5	+14	10968	+145

Funktionen (x = Molenbruch von Zn):

$$\xi(x) = 10415 + 5324 x$$

$$+ 3265 \cdot e^{-28.5(1-x)}$$

$$\Delta H(x) = 10415 x - 5091 x^2 + 5324 x^3 + 3265 x(1-x) e^{-28.5(1-x)}$$

$$\Delta H_{Zn} = 10415 - 10182 x - 10881 x^2 + 10648 x^3 + 3265(1-x)(1 + 27.5 x - 28.5 x^2) e^{-28.5(1-x)}$$

$$\Delta H_{In} =$$

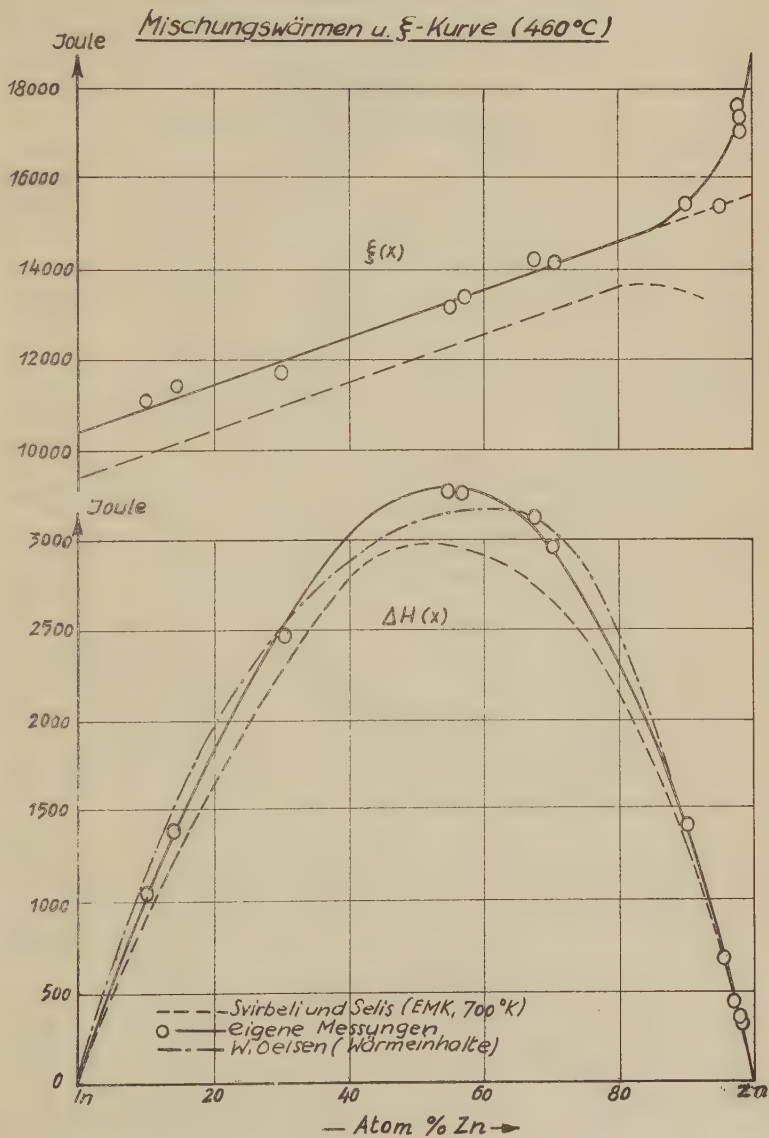
$$5091 x^2 + 10648 x^3 + 3265 \cdot x(-27.5 x + 28.5 x^2) e^{-28.5(1-x)}$$

Maximum:

$$x_{\max} = 0.5494; \quad \Delta H_{\max} = 3302;$$

Abb. 9

In-Zn



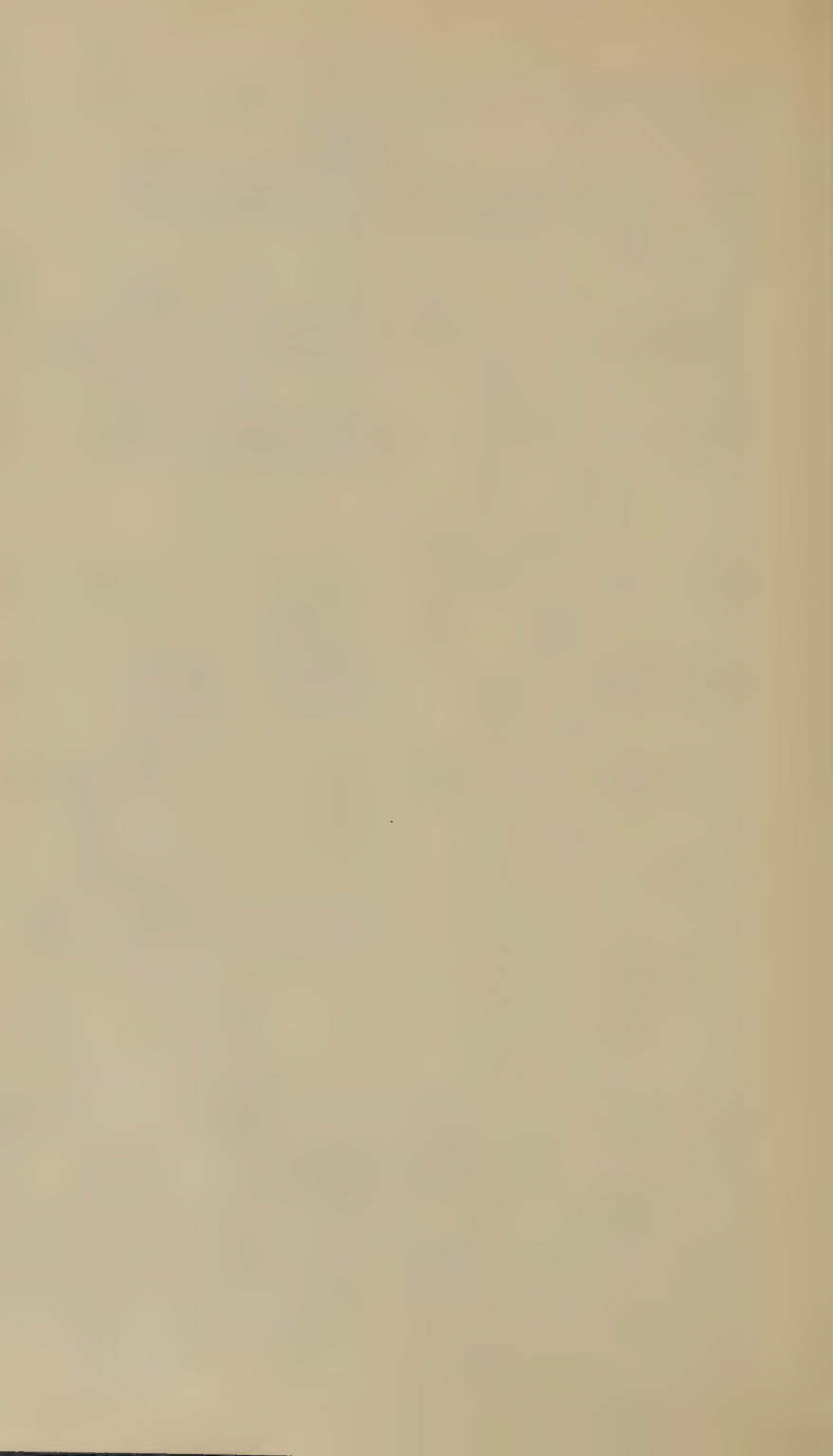
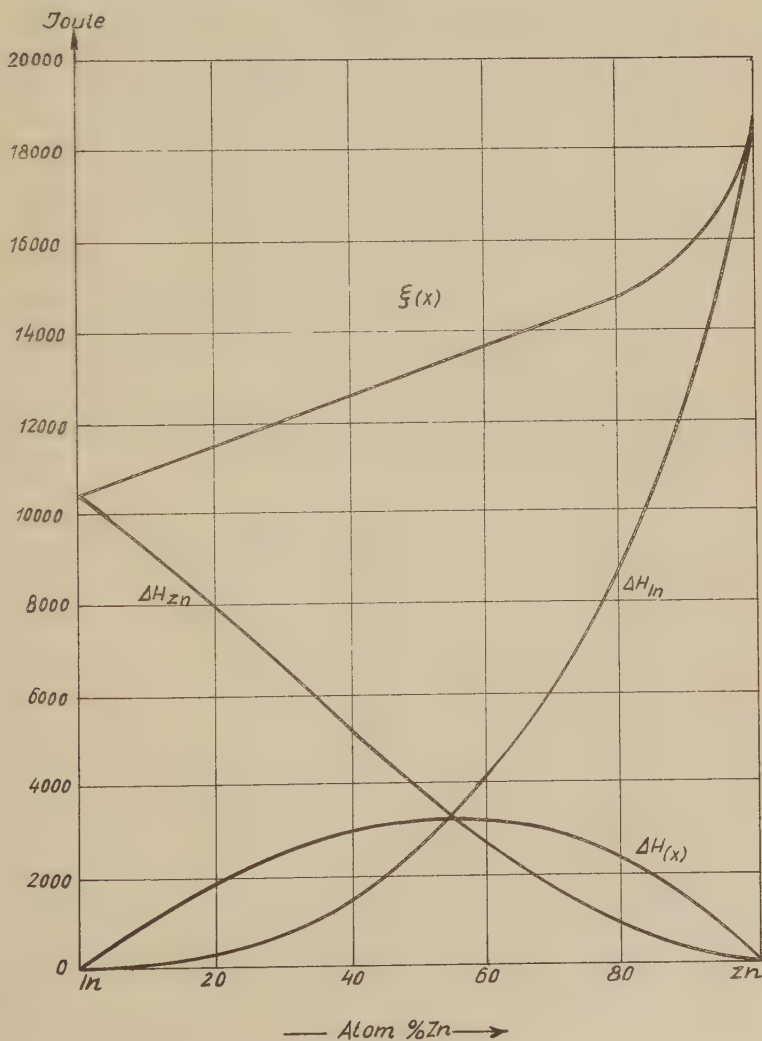
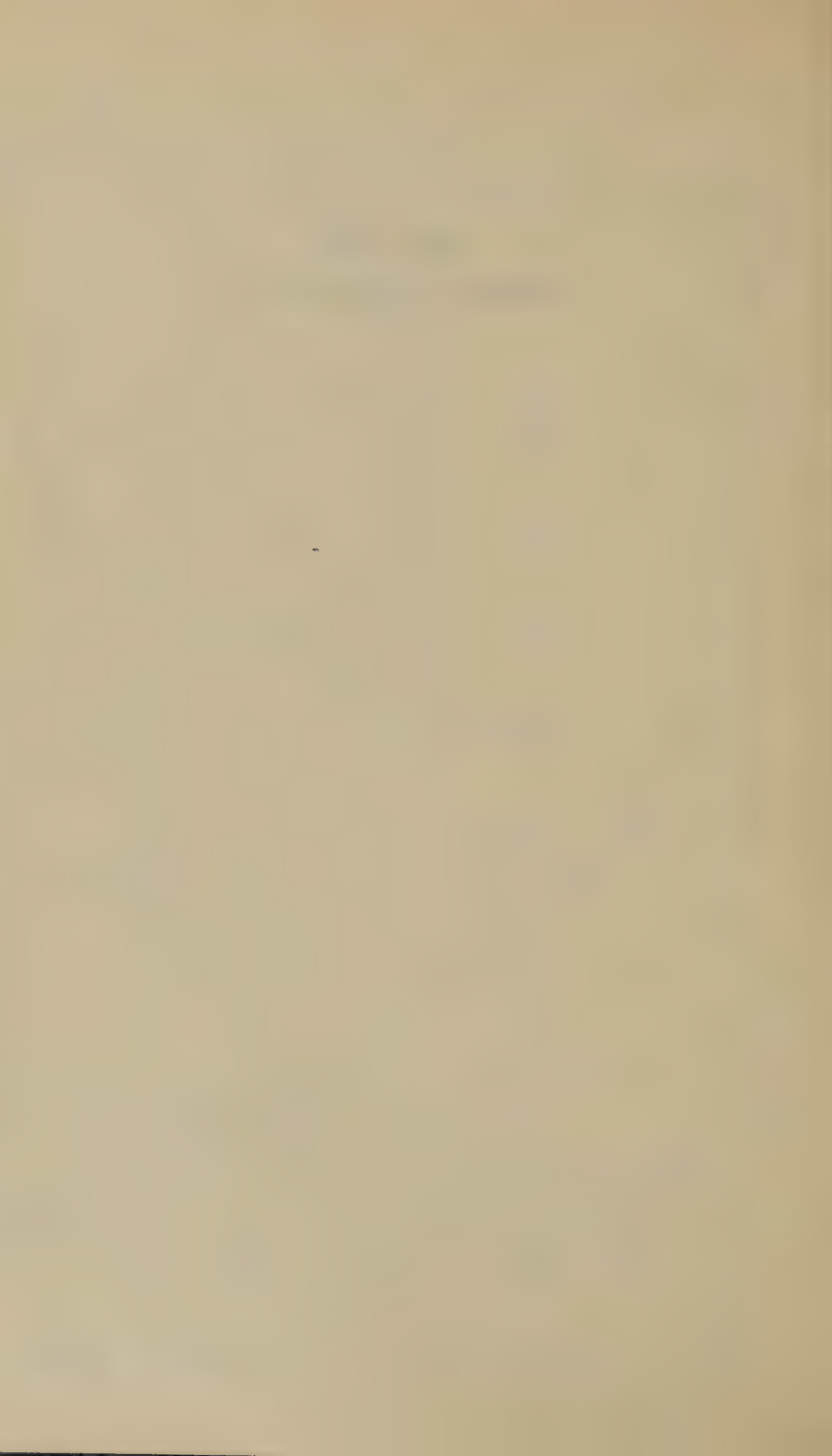


Abb. 10

In-Zn

Partielle Mischungswärmen
(460°C)



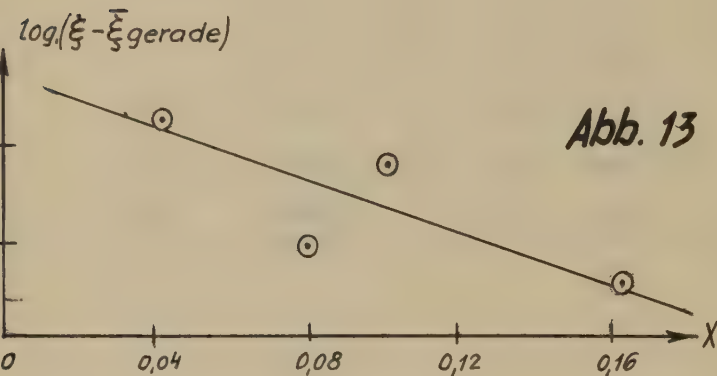


Wertetabelle:

x_{Zn}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{Zn}	ΔH_{In}	$3265 \cdot e^{-28.5(1-x)}$
0	10415	0	10415	0	0
0.1	10947	985	9299	62	0
0.2	11480	1837	8029	289	0
0.3	12012	2523	6668	745	0
0.4	12545	3011	5282	1496	0
0.5	13077	3269	3935	2604	0
0.6	13609	3266	2689	4133	0
0.7	14143	2970	1608	6147	1
0.8	14685	2350	768	8674	12
0.9	15671	1410	323	12583	464
1.0	19004	0	0	19004	3265

System In-Cd.

er dieses System waren bisher keine thermochemischen Daten bekannt. Metalle vereinigen sich unter Wärmeaufnahme. Die in Tab. 5 und Abb. 11 12 ersichtlichen Messpunkte, erhalten bei 350°C mit der älteren Anordnung des Kalorimeters, liefern eine ξ -Kurve, die sich wie im analogen System am besten durch eine Gerade darstellen lässt, der eine Exponentialfunktion zugeordnet ist. Diese führt jedoch nur für $x_{\text{In}} < 0.3$ zu nennenswerten Beiträgen. Abb. 13 zeigt, dass die Abweichungen der ξ -Werte vom geradlinigen Verlauf der Cd-Seite wirklich durch eine Exponentialfunktion wiederzugeben ist.



Tab. 5 In - Cd

Nr.	Cd	In	In-leg.	Mol-%	%In	%Cd	n	w	Δ^0	$w \cdot \Delta^0$	Q'	ΔH	ξ	$\overline{\Delta H}$	ξ_1	ξ^T	ξ_2
1	114.10	5.25			4.311	95.69	1.061	9.24	35.2	325.2		306.5	7430	302.2	+4	7326	+104
2	101.62	9.10			8.064	91.94	0.983	9.18	55.5	509.5		518.1	6988	526.4	-8	7101	-193
3	106.40	12.46			10.286	89.71	1.055	9.23	75.1	693.2		656.9	7119	645.8	+11	6998	+121
4	59.46		13.76	85.92	16.348	83.65	0.632	8.91	57.1	508.8	77.0	926.9	6778	927.3	0	6781	-39
5	29.11		17.03	85.92	33.091	66.91	0.386	8.72	51.0	444.7	95.4	1397.7	6313	1406.4	-8	6352	-39
6	20.16				52.20	47.80	0.374	8.71	47.1	410.2	145.7	1486.0	5955	1479.9	+6	5931	+24
7	13.36	29.07	26.02	85.92	68.055	31.95	0.372	8.71	50.4	439.0		1179.8	5427	1213.5	-33	5582	-155
8	8.09	50.42			85.920	14.08	0.511	8.81	37.2	327.7		641.0	5299	627.6	+13	5188	+111

Ergebnis (x = Molenbruch von In) :

$$\xi(x) = 7081 - 2203 x + e^{-14.4 x}$$

$$\Delta H(x) = 7081 x - 9284 x^2 + 2203 x^3 + 632 \cdot x(1-x) e^{-14.4 x}$$

$$\Delta H_{\text{In}} = 7081 - 18568x + 15893 x^2 - 4406 x^3 + 632 \cdot (1-x) (1 - 15.4 x + 14.4 x^2) e^{-14.4 x}$$

$$\Delta H_{\text{Cd}} = 9284 x^2 - 4406 x^3 + 632 \cdot x \cdot (15.4 x - 14.4 x^2) e^{-14.4 x}$$

$$\text{Maximum: } x_{\text{max}} = 0.4551$$

$$H_{\text{max}} = 1507.2 \text{ J}$$

Die exponentiellen Korrekturglieder fallen nur für $x < 0.3$ ins Gewicht.

Wertetabelle:

x_{In}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{In}	ΔH_{Cd}	$632 \cdot e^{-14.4 x}$
0	7710	0	7710	0	632
0.1	7010	630	5325	110	152
0.2	6675	1070	3925	353	36
0.3	6430	1350	2808	726	8
0.4	6200	1490	1915	1200	1
0.5	5980	1495	1220	1770	0
0.6	5760	1380	710	2390	0
0.7	5540	1160	360	3040	0
0.8	5320	850	143	3690	0
0.9	5100	460	31	4310	0
1.0	4880	0	0	4880	0

Abb. 11

In-Cd

Mischungswärmen und ξ -Kurve (350°C)

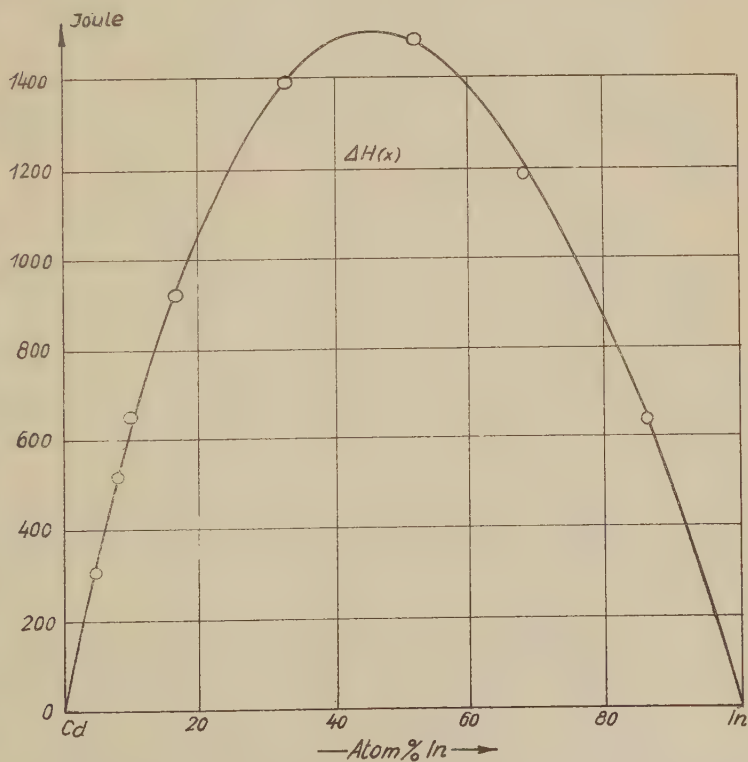
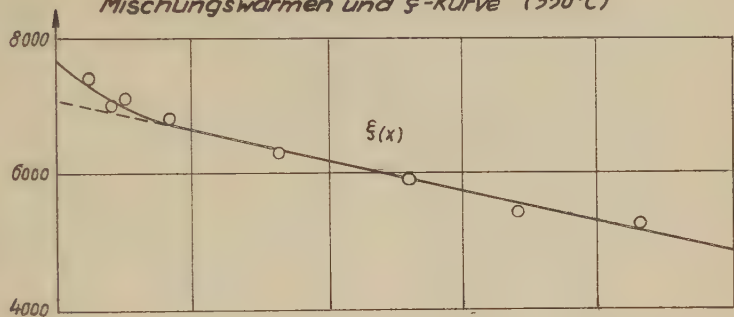
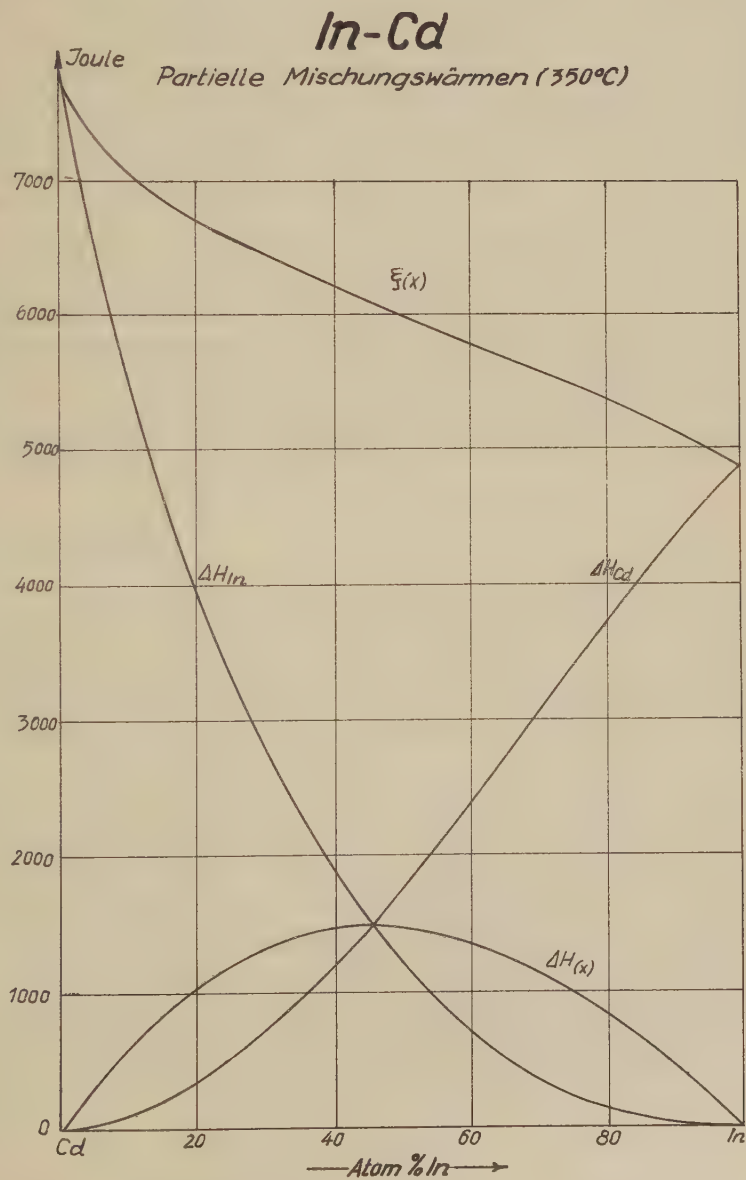


Abb. 12





3. Das System Bi-In.

Auch in diesem System macht die Literatur keinerlei thermo-chemische Angaben. Unsere Messungen, die aus Tab. 6 und Abb. 14 bzw. 15 ersichtlich sind, zeigen, dass sich die flüssigen Legierungen unter erheblicher Wärmeabgabe aus den Ausgangsmetallen bilden. Die nun im Negativen verlaufende ξ -Kurve hat einen eigenartigen Verlauf, wie er bisher bei keinem anderen System gefunden wurde. Sie musste durch ein Polynom dritten Grades ausgeglichen werden, so dass die Mischungswärmen durch ein Polynom fünften Grades gegeben sind. Bi-In ist eines der wenigen bekannten Systeme, in denen die ξ -Kurve keinen monotonen Verlauf hat, sondern ein Minimum zeigt.

Von den 12 Messpunkten sind drei in der Anordnung mit Oxydationsschutzrohr gemessen worden (Nr. 2, 9 und 11). Die gute Übereinstimmung mit den anderen Werten zeigt, dass diese nicht durch eine restliche Oxydation verfälscht waren. Derartige Fehler waren nur bei einem sehr empfindlichen Metall wie Tl zu befürchten. Wie aus der Tabelle zu entnehmen, wurden wie schon bei den vorher beschriebenen Systemen einige bei den Versuchen erhaltene In-reiche Legierungen für nachfolgende Messungen weiterverwendet. Ersichtlich brachte das keine merklich grösseren Streuungen mit sich.

4. Das System Bi-Tl.

Die Legierungen dieses Systems bilden sich unter noch stärkerer Wärmeabgabe als bei Bi-In. Unsere Messpunkte, die nun in der Anordnung mit Oxydationsschutzrohr bei 350°C ermittelt wurden, zeigen Tabelle 7 und Abb. 16, die partiellen Mischungswärmen zeigt Abb. 17. Wie im analogen System Bi-In ist auch hier die ξ -Kurve von keiner einfachen Gestalt. Sie lässt sich durch ein Polynom dritten Grades gut wiedergeben.

Für das System Bi-Tl gibt es Literaturangaben nicht nur für den festen, sondern auch für den flüssigen Zustand. So hat KUBASCHEWSKI (Lit. 10) aus Wärmeinhaltsmessungen an Bi, Tl, Bi₃Tl₂ und Bi₂Tl unter Verwendung der Bildungswärmen der festen Phasen nach Ölander die Mischungswärmen des flüssigen Systems bei zwei Konzentrationen errechnet. Die Werte liegen um etwa 10 bzw. 20% negativer als die unseren. Die Methode ist aber nicht genau, da sich die Mischungswärmen nur als Differenz von Wärmeinhalten, also als Differenz grosser Zahlen, ergeben. Die Abweichungen könnten allerdings auch daher rühren, dass die EMK-Messungen von Ölander am festen System zu geringe Absolutwerte lieferten.

Tab. 6 Bi - In

Nr.	Bi	In	In-Leg.	Mol-%	%Bi	%In	n	W(n)	$\Delta\bar{H}$	$W\Delta\bar{H}$	Q'	$\Delta H(x)$	ξ	$\Delta\bar{H}$	ξ_1	$\bar{\xi}$	ξ_2
1	129.50	2.53			96.56	3.44	0.642	8.91	15.2	135.4		211.0	6359	202	+9	6098	+261
2	114.10	2.75			95.79	4.21	0.569	9.71	14.1	137.0		241.0	5970	246	-5	6081	-111
3	127.20	4.56			93.87	6.13	0.648	8.92	25.6	228.4		352.2	6124	348	+4	6048	+76
4	125.40	8.60			88.90	11.10	0.675	8.94	42.8	382.6		566.9	5745	594	-27	6016	-271
5	50.86	11.11			71.55	28.45	0.340	8.68	51.0	442.7		1301.7	6394	1298	+4	6376	+18
6	43.82		21.73	92.57	57.44	42.56	0.388	8.72	65.7	572.9	85.3	1096.0	6938	1698	-2	6946	-8
7	34.16		22.77	92.57	50.61	49.39	0.350	8.69	63.9	555.3	89.4	1839.9	7361	1806	+34	7223	+138
8	29.52		31.80	92.57	39.93	60.07	0.402	8.73	71.1	620.7	124.8	1853.0	7725	1851	+38	7565	+160
9	21.17		62.58	87.03	27.82	72.18	0.594	9.73	51.9	505.0	395.7	1516.3	7552	1544	-28	7688	-136
10	19.29	29.05			26.73	73.27	0.345	8.69	59.1	513.6		1487.0	7593	1504	-17	7679	-86
11	13.36	49.22			12.98	87.03	0.493	9.65	41.0	395.7		803.1	7112	814	-11	7212	-100
12	9.93	67.94			7.43	92.57	0.639	8.91	34.3	305.6		477.9	6949	467	+11	6795	+154

Ergebnisse (x = Molenbruch von In) :

$$\xi^*(x) = -6200 + 3610x - 19390x^2 + 15980x^3 \text{ (Joule)}$$

$$\Delta H(x) = -6200x + 9810x^2 - 23000x^3 + 35370x^4 - 15980x^5 \text{ (Joule)}$$

$$\Delta H_{In} = -6200 + 19620x - 78810x^2 + 187480x^3 - 186010x^4 + 63920x^5 \text{ (Joule)}$$

$$\Delta H_{Bi} = -9810x^2 + 46000x^3 - 106110x^4 + 63920x^5 \text{ (Joule)}$$

$$\text{Maximum von } \xi_{\max} = -7690 \text{ bei } x = 0.7016$$

$$\xi_{\min} = -6003 \text{ bei } x = 0.1073$$

$$\Delta H_{\max} = -1837 \text{ bei } x = 0.5525$$

Abb. 14

Bi-In

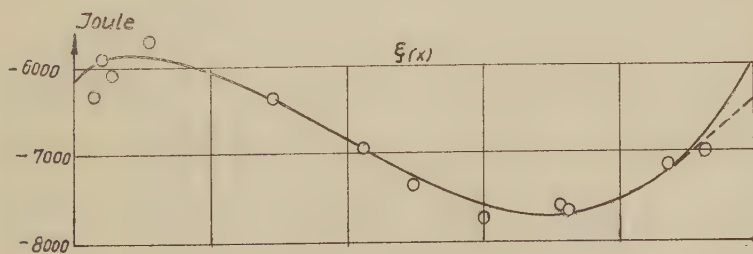
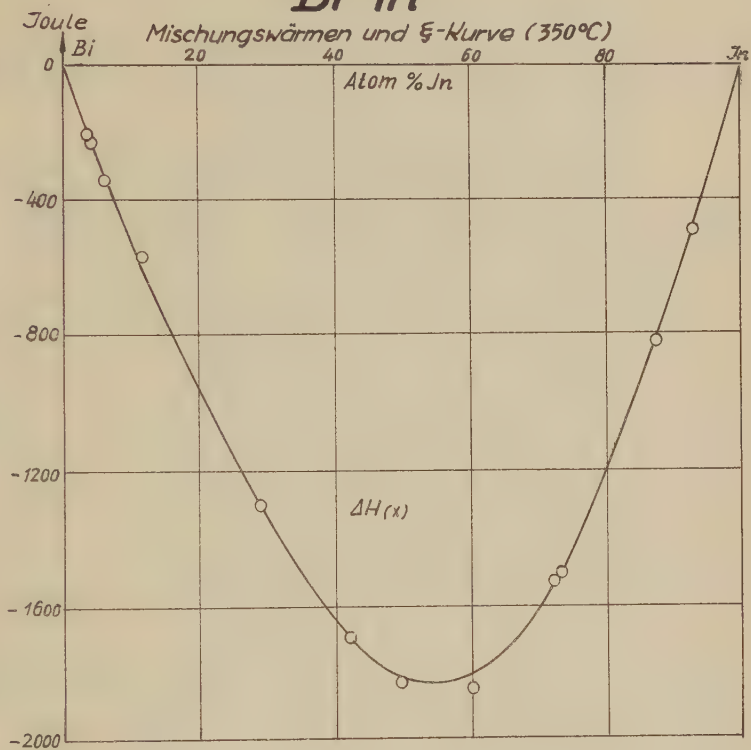
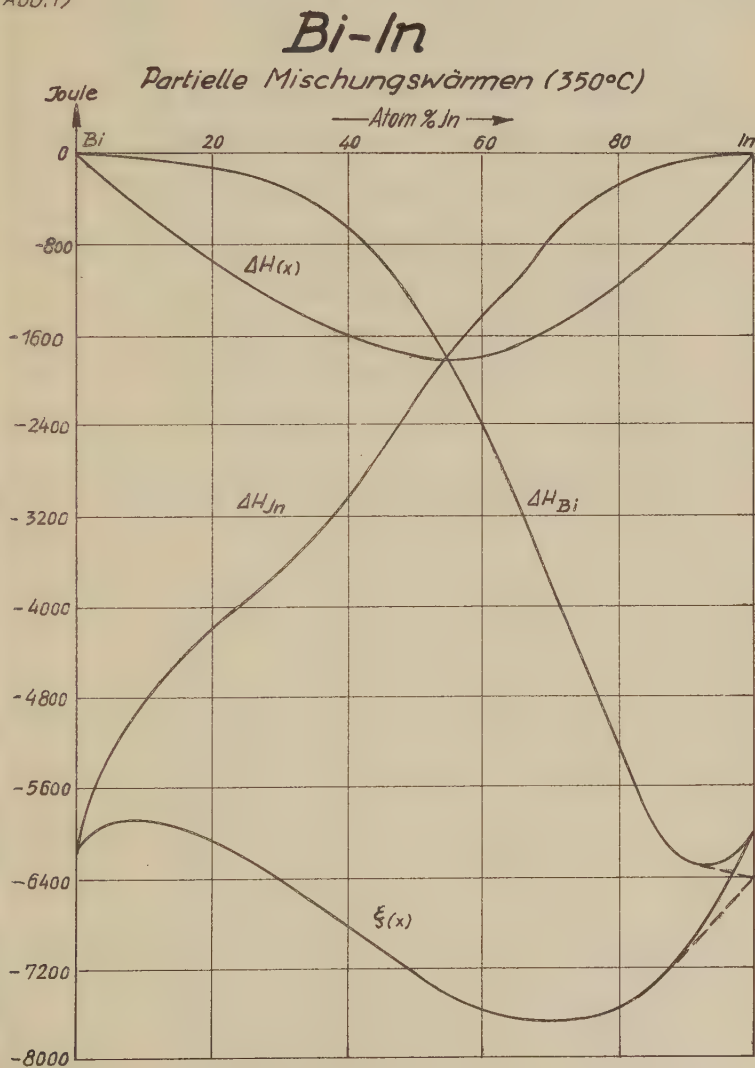


Abb. 15



Wertetabelle

x_{In}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{In}	ΔH_{Bi}
0	-6200	0	-6200	0
0.1	-5920	-533	-4860	-62
0.2	-6130	-981	-4205	-174
0.3	-6430	-1350	-3695	-345
0.4	-6835	-1640	-3070	-690
0.5	-7245	-1811	-2285	-1340
0.6	-7560	-1814	-1440	-2380
0.7	-7690	-1615	-695	-3763
0.8	-7540	-1206	-200	-5244
0.9	-7010	-631	-5	(-6286)
1.0	-6000	0	0	(-6000)

Tab. 7 Bi - Tl

Nr.	Bi	Tl	Tl-Leg.	Mol-%	%Bi	%Tl	n	W(n)	$\Delta\phi$	$W\Delta\phi$	Q'	ΔH	ξ	$\Delta\bar{H}$	ϵ_1	$\bar{\xi}$	ϵ_2
1	98.80	5.21			94.88	5.11	0.498	9.65	30.5	294		591	12173	602	-11	12395	-222
2	97.15	8.60			91.70	8.30	0.507	9.66	48.7	470		954	12537	941	+13	12368	+169
3	79.78	23.94			76.52	23.48	0.499	9.65	126.4	1220		2443	13597	2378	+65	13234	+363
4	68.58	35.47			65.41	34.59	0.501	9.66	173.8	1677		3243	14333	3313	-70	14642	-309
5	40.96		63.10	79.39	51.53	48.47	0.503	9.66	104.6	1009	1089	4168	16687	4223	-55	16906	-219
6	39.34		64.12	92.61	42.16	57.84	0.493	9.65	183.1	1767	479	4559	18695	4512	+47	18504	+191
7	21.55	81.15			20.61	79.39	0.500	9.66	183.8	1774		3545	21662	3530	+15	21570	+92
8	7.65	93.70			4.39	92.61	0.495	9.65	78.4	757		1528	22316	1532	-4	22383	-67

Ergebnis der Ausgleichsrechnung (x = Molenbruch von Tl):

$$\xi(x) = -12619 + 6704x - 46810x^2 + 30441x^3$$

$$\Delta H(x) = -12619x + 19323x^2 - 53514x^3 + 77251x^4 - 30441x^5$$

$$\Delta H_{T1} = -12619 + 38646x - 179865x^2 + 416032x^3 - 383958x^4 + 121763x^5$$

$$\Delta H_{Bi} = -19323x^2 + 107028x^3 + 231753x^4 + 121764x^5$$

$$\text{Maximum: } x_{\max} = 0.604$$

$$\Delta H_{\max} = -4530 \text{ Joule.}$$

Abb. 16

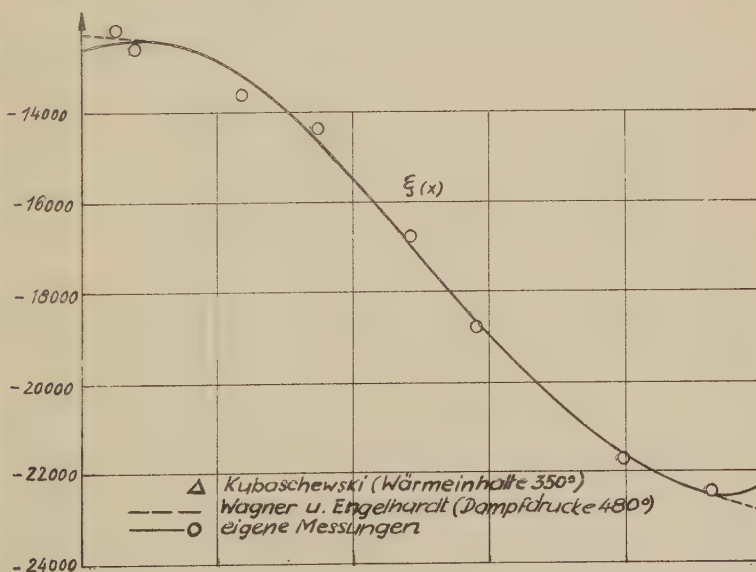
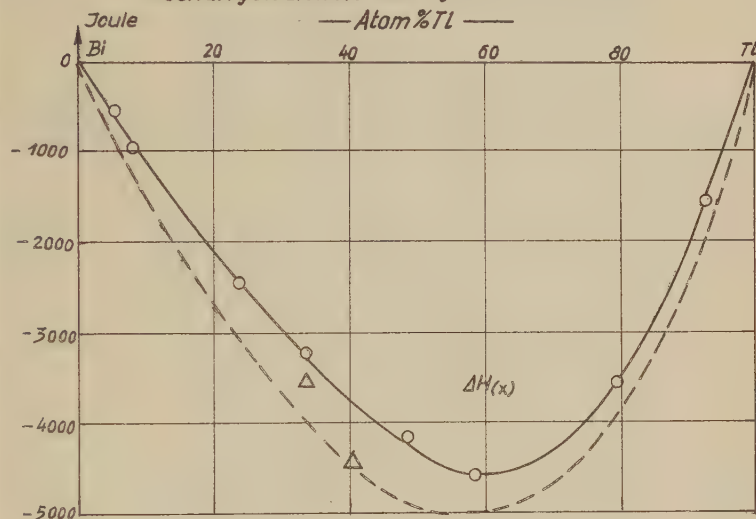
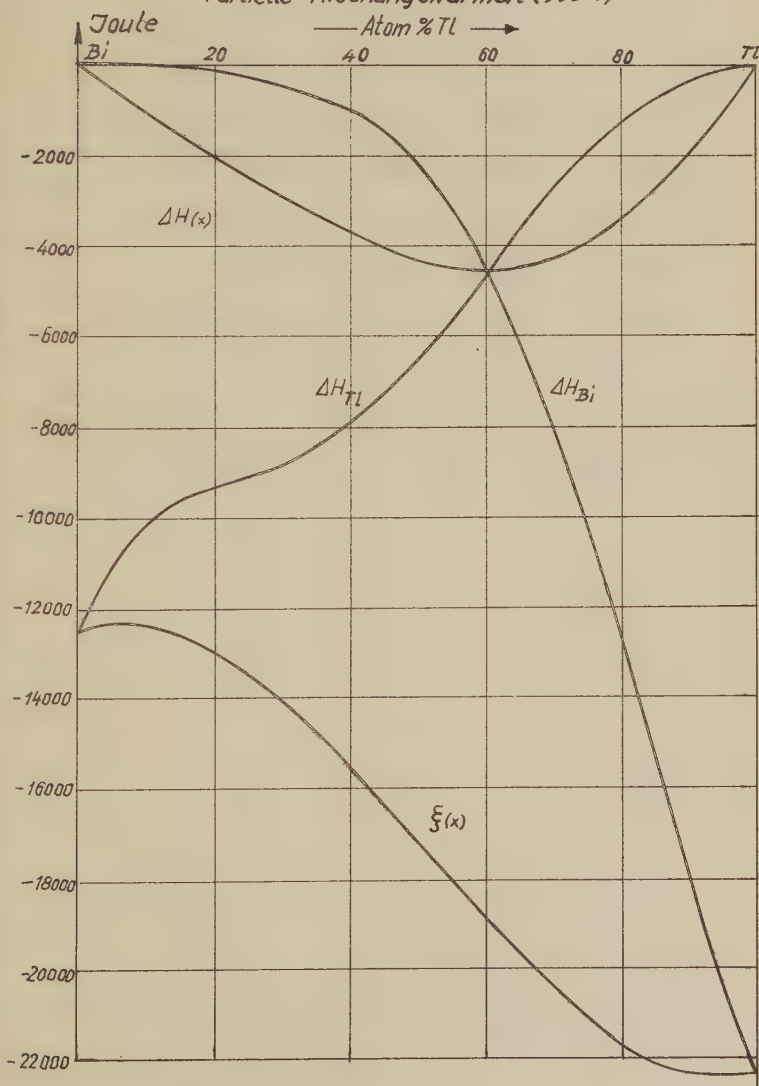
Bi-TlMischungswärmen und ξ -Kurve (350°C)

Abb. 17

Bi-Tl

Partielle Mischungswärmen (350°C)



Wertetabelle

x_{Tl}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{Tl}	ΔH_{Bi}
0	-12619	0	-12619	0
0.1	-12387	-1115	-10174	-108
0.2	-12907	-2065	-9332	-249
0.3	-14000	-2940	-8794	-430
0.4	-15479	-3715	-7895	-929
0.5	-17164	-4291	-6450	-2132
0.6	-18874	-4530	-4612	-4405
0.7	-20422	-4289	-2725	-7936
0.8	-21628	-3460	-1177	-12595
0.9	-22310	-2008	-257	-17782
1.0	-22284			-22284

Im flüssigen System liegen EMK-Messungen von WAGNER u. ENGELHARDT (Lit. 12) vor. Aus ihnen hat KUBASCHEWSKI (Lit. 11) mit Hilfe einer Näherungsgleichung die Mischungswärmen ausgerechnet. Im Hinblick auf den Näherungscharakter dieser Werte ist, wie Abb. 16 zeigt, die Übereinstimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen nicht sehr schlecht. Die erwähnte Näherungsgleichung lässt sich immer dann anwenden, wenn nur Aktivitäten, nicht aber deren Temperaturabhängigkeit bekannt sind. (Sie gilt streng nur für Mischungen, die im Hildebrandschen Sinne regulär sind. Bei ihnen wird die Exzessentropie $S^E = 0$ gesetzt).

Von VIERK (Lit. 13) stammen weitere EMK-Messungen an den flüssigen Legierungen. Es wurde hierbei ein Glaselektrolyt verwendet. Die errechneten Aktivitäten stimmen gut mit den Ergebnissen von WAGNER u. ENGELHARDT überein. Da die Temperaturabhängigkeiten nicht gemessen wurden, können die Mischungswärmen nicht exakt abgeleitet werden.

5. Das System In-Tl.

Für das Studium der Mischungen von Metallen aus derselben Gruppe des Periodensystems ist dieses System von Wichtigkeit. Thermochemische Werte waren darüber bisher nicht bekannt. Wir ermittelten nunmehr die Mischungswärmen bei 350°C (mit Oxydationsschutzrohr). Die Ergebnisse bringen Tabelle 8 und Abb. 18 und 19. In Anbetracht der Kosten, die dieses System verursacht, beschränkten wir uns auf 4 Messpunkte, zumal diese sich sehr gut durch eine lineare ξ -Funktion interpolieren lassen. Die Mischungswärmen, die schwach endotherm sind, weichen prozentual beträchtlich von der Regularität ab, verhalten sich also anders als die Systeme von Partnern gleicher Valenz wie Cd-Zn, Bi-Sb oder Pb-Sn. Über das Verhalten der ξ -Kurve bei sehr kleinen Konzentrationen eines Partners kann nichts ausgesagt werden.

6. Das System Cd-Tl.

Auch in diesem System waren thermochemische Daten bisher völlig unbekannt. Unsere Messungen haben nun ergeben, dass sich die Metalle unter Wärmeaufnahme mischen. Tabelle 9 und Abb. 20 und 21 zeigen die Ergebnisse. Die Messwerte für die ξ -Funktion lassen sich wie die schon beschriebenen endothermen Systeme durch eine Gerade darstellen, der eine Exponentialfunktion überlagert ist; diese bringt nur für die Cd-reichen Randpunkte merkliche Beiträge ($x < 0.2$). Von den 8 Messpunkten wurden 2 (Nr. 1 und Nr. 3) mit der älteren Anordnung, also ohne Oxydationsschutzrohr ermittelt. Der eine (Nr. 1) fiel um etwa 6% zu klein aus, offensichtlich wegen einer restlichen Oxydation, die sich um so mehr auswirkt, mit je geringeren Mengen Tl man arbeitet. Für die Ausgleichsrechnung wurde dieser Messpunkt nicht verwendet.

Abb. 18

In-Tl

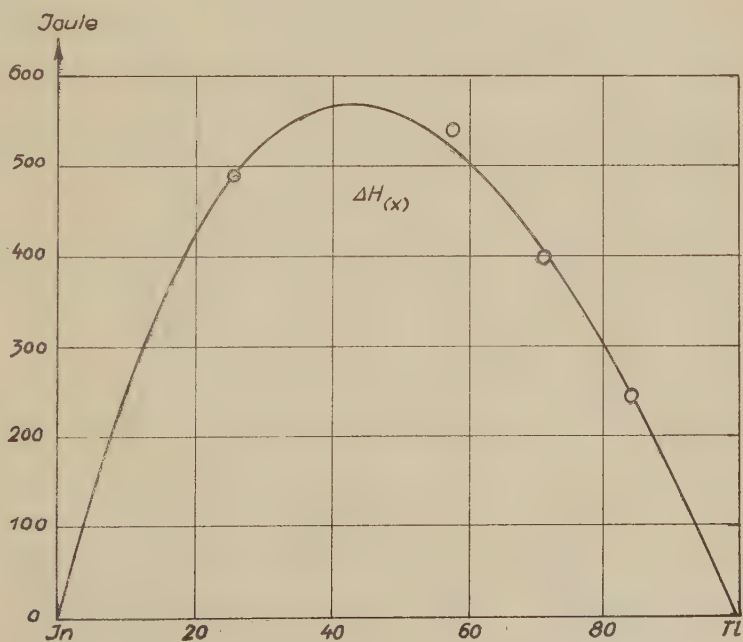
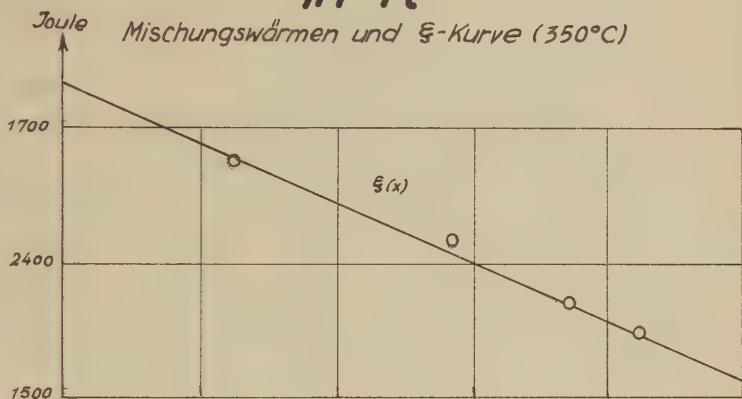
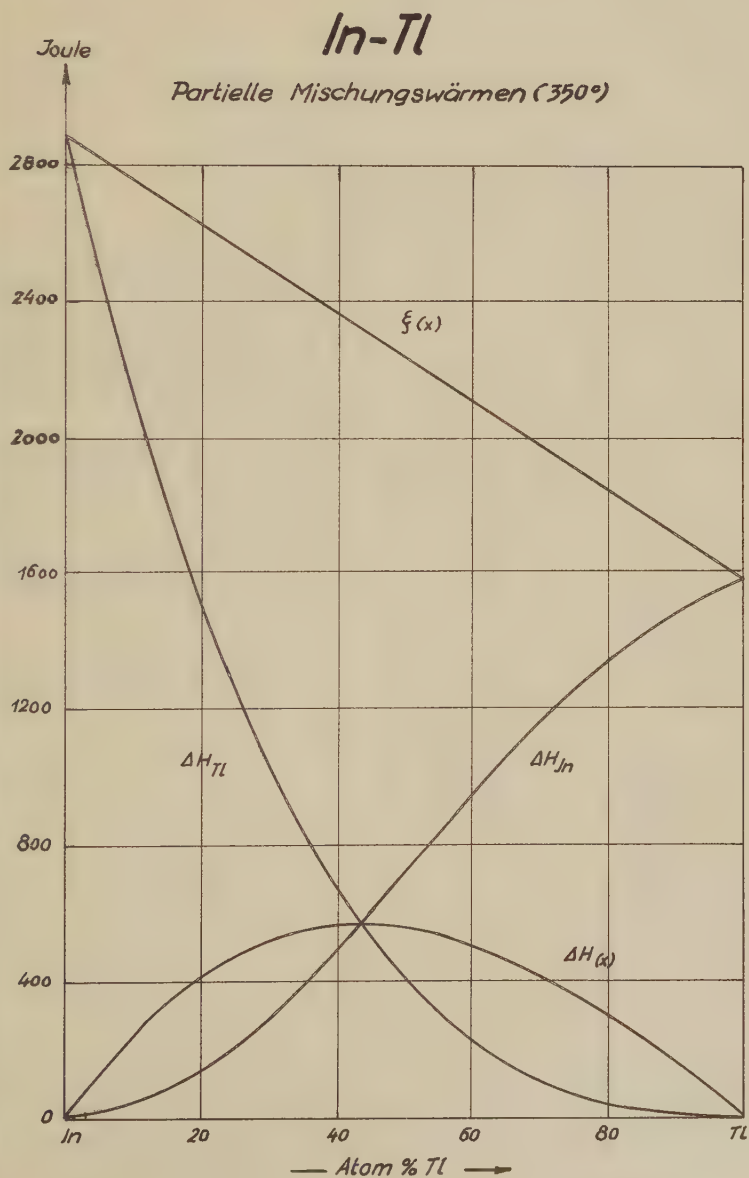


Abb. 19



Tab. 8 In - Tl

Nr.	Tl	In	In-Leg.	Mol %	% In	% Tl	n	w	$\Delta \nu$	$w \cdot \Delta \nu$	Q'	ΔH	ξ	$\Delta \bar{H}$	ϵ_1	$\bar{\xi}$	ϵ_2
1	26.44	43.11			74.38	25.61	0.505	9.66	25.2	243.4		482.0	2530	486.4	-4.4	2553	-23
2	40.24		35.63	74.38	42.23	57.76	0.455	9.62	12.5	120.3	124.7	537.8	2204	520.0	+17.8	2131	+73
3	72.44	16.81			29.24	70.75	0.501	9.66	20.6	199.0		397.3	1920	705.7	-8.4	1961	-41
4	86.03	9.20			16.00	84.00	0.501	9.66	12.4	119.8		239.1	1779	240.2	-1.1	1787	-8

Funktionen (x = Molenbruch v. Tl)

$$\xi(x) = 2889 - 1312 x \text{ (Joule/g-Atom}^3\text{)}$$

$$\Delta H(x) = 2889 x - 4201 x^2 + 1312 x^3 \text{ Joule/g-Atom}$$

$$\Delta H_{Tl} = 2889 - 8402 x + 8137 x^2 - 2624 x^3 \text{ Joule/g-Atom}$$

$$\Delta H_{In} = 4201 x^2 - 2624 x^3 \text{ Joule/g-Atom}$$

Maximum: $x_{max} = 0.4308$

$$\Delta H_{max} = 569.8 \text{ (Joule)}$$

x_{Tl}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{In}	ΔH_{Tl}
0	2889	0	0	2889
0.1	2758	248.2	39	2127
0.2	2627	420.3	147	1513
0.3	2495	524.0	307	1029
0.4	2364	567.4	507	662
0.5	2233	558.3	722	394
0.6	2102	504.5	946	210
0.7	1971	414.9	1159	94
0.8	1839	294.2	1345	31
0.9	1708	154.7	1489	5
1.0	1577	0	1577	0

Die recht beträchtliche positive Mischungswärme reicht bei Cd-Tl noch nicht aus, eine Mischungslücke hervorzufufen. Das wird erst im später zu besprechenden analogen System Tl-Zn erreicht.

7. Das System Sn-Tl.

Die flüssigen Legierungen dieses Systems bilden sich unter Wärmeaufnahme. Unsere Ergebnisse zeigen Tabelle 10 sowie Abb. 22 und 23. Die gefundenen ξ -Werte sind wieder am besten durch eine Gerade wiederzugeben. Die Randpunkte wurden allerdings nicht näher untersucht. Die Messungen wurden bei 350°C im Oxydationsschutzrohr ausgeführt.

EMK-Messungen wurden in diesem System von HILDEBRAND u. SHARMA (Lit. 14), ferner von VIERK (Lit. 13) ausgeführt. Die Aktivitäten aus den beiden Arbeiten stimmen gut überein. Erstere Autoren bestimmten auch die Temperaturabhängigkeit der EMK, so dass eine Auswertung auf Mischungswärmen möglich ist. KUBASCHEWSKI (Lit. 10) errechnete auf diese Weise praktisch reguläre Mischungswärmen mit einem Maximum von etwa 630 Joule bei $x = 0.5$. Unsere Messungen ergeben ein Maximum von 695 Joule bei $x = 0.42$. CATERALL (Lit. 15) dagegen gibt auf Grund der gleichen EMK-Messungen von HILDEBRAND u. SHARMA die in Abb. 22 angedeutete Kurve für die Mischungswärmen an. Sie ist etwas unwahrscheinlich. (Es liegt auch offensichtlich eine Verwechslung zwischen Joule und cal vor. Sonst würde die Kurve nicht einmal grössenordnungsmässig die wahren Werte wiedergeben.)

8. Das System Tl-Zn.

Dieses System, über das keine thermochemischen Daten bekannt sind, weist eine ausgedehnte Mischungslücke auf. Die Mischungswärmen ergeben sich demnach stark endotherm. Die Messungen zeigen Tabelle 11 und Abb. 24. Sie wurden ausgeführt bei 500°C (mit Oxydationsschutzrohr). Zwei Messpunkte (Nr. 5 u. Nr. 6) liegen im heterogenen Bereich und ergeben eine Gerade, die die Kurve für die Mischungswärmen im homogenen Gebiet bei $x_{Zn} = 0.18$ und $x_{Zn} = 0.99$ schneidet. Das ist auch die Ausdehnung der Mischungslücke bei 500°C. Wegen der sehr begrenzten homogenen Gebiete sind die Streuungen der Messpunkte naturgemäss grösser als bei anderen Systemen. Immerhin ist ersichtlich, dass Messungen sogar bei einer Konzentration von $x < 0.005$ noch möglich sind. Das ist besonders im Hinblick auf die Mischungswärmen von Al-Systemen interessant, die häufig sehr ausgedehnte Mischungslücken besitzen, so dass daher thermochemische Daten noch völlig fehlen. — Die ξ -Kurve mussten wir zwischen den Messpunkten am Rande linear interpolieren, wenngleich sie in Wirklichkeit einen gewissen Durchhang zeigen dürfte. Es ergeben sich so auch die hypotetischen Mischungs-

Abb. 20

Cd-Tl

Mischungswärmen und ξ -Kurve (350°C)

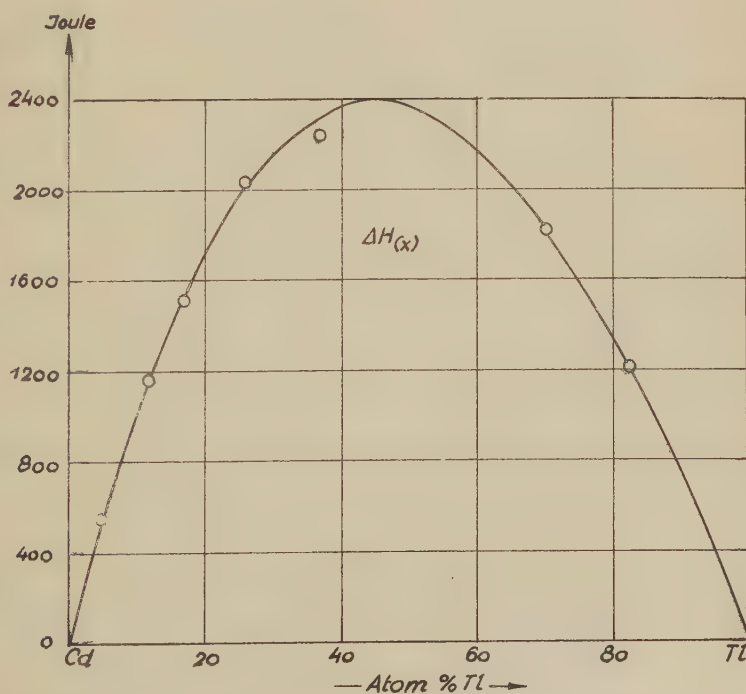
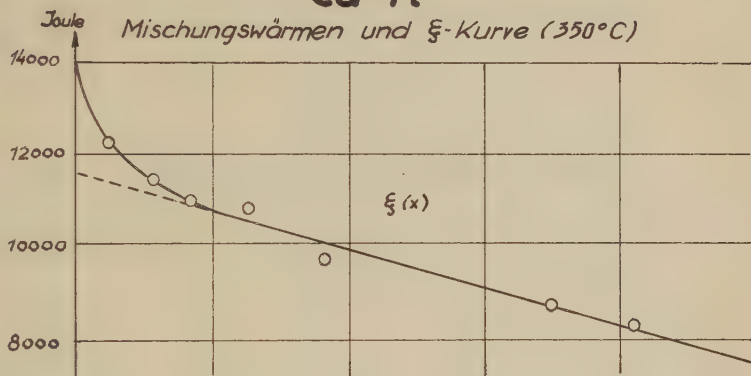
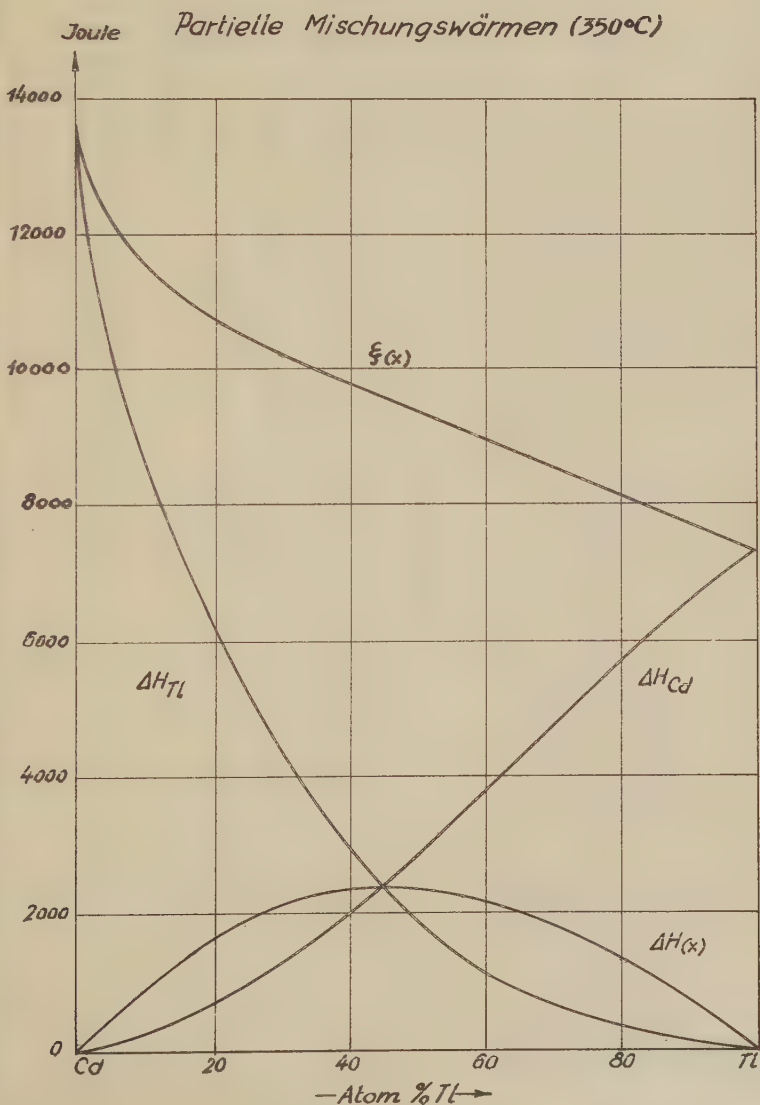


Abb. 21

Cd-Tl



Tab. 9 Cd - Tl

Nr.	Cd	Tl	Tl-Leg.	Mol-%	%Cd	%Tl	n	W(n)	$\Delta\delta$	$W\Delta\delta$	Q^*	ΔH	ξ	$\Delta\bar{H}$	ϵ_1	$\bar{\xi}$	ϵ_2
1	100.00		5.61	82.22	97.335	2.67	0.920	9.13	24.5	223.7	35.6	282.0	(10871)			(11461)	
2	55.89	4.55			95.336	4.66	0.477	9.64	26.8	228.4		541.5	12178	549	-3	12243	-65
3	65.83	15.54			88.511	11.49	0.662	8.93	85.5	763.5		1153.8	11346	1151	+3	11314	+32
4	46.56	16.58			83.625	16.38	0.495	9.65	177.7	743.1		1500.3	10956	1501	-1	10965	-9
5	42.15	25.92			74.730	25.27	0.502	9.66	105.4	1018.2		2029.1	10744	1982	+47	10498	+246
6	31.85		43.74	82.22	62.936	37.06	0.515	9.66	90.5	874.2	277.7	2232.8	9572	2333	-100	9996	-424
7	17.13	72.66			30.008	69.99	0.507	9.66	95.0	917.7		1806.9	8603	1805	+2	8594	+9
8	9.99	84.03			17.777	82.22	0.500	9.66	61.8	597.0		1194.0	8169	1180	+14	8074	+95

Ergebnis (x = Molbruch von Tl):

$$\xi(x) = 11574 - 4257 x (\text{Joule}) \quad + \quad 2160 \cdot e^{-19.5 x} (\text{Joule})$$

$$\Delta H(x) = 11574 x - 15831 x^2 + 4257 x^3 + 2160 \cdot x(1-x)e^{-19.5 x} (\text{Joule})$$

$$\Delta H_{T1} = 11574 - 31662 x + 28602 x^2 - 8514 x^3 + 2160 (1-x) (-1-20.5 x + 19.5 x^2) e^{-19.5 x} (\text{Joule})$$

$$\Delta H_{Cd} = 15831 x^2 - 8514 x^3 + 2160 \cdot x(20.5 x - 19.5 x^2) e^{-19.5 x} (\text{Joule})$$

$$\text{Maximum: } x_{\max} = 0.4457$$

$$H_{\max} = 2390.7 (\text{Joule})$$

Die exponentiellen Korrekturglieder sind für $x < 0.2$ zu vernachlässigen.

Wertetabelle

x_{Cd}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{Cd}	ΔH_{Tl}	$2160 \cdot e^{-195x}$
0	13734		13734	0	2160
0.1	11454	1031	8465	204	306
0.2	10766	1723	6239	593	44
0.3	10303	2162	4419	1195	6
0.4	9871	2369	2940	1988	0
0.5	9446	2362	1830	2894	0
0.6	9020	2165	1035	3860	0
0.7	8594	1805	506	4837	0
0.8	8168	1307	190	5773	0
0.9	7743	697	39	6616	0
1.0	7317	0	0	7317	0

Abb. 22

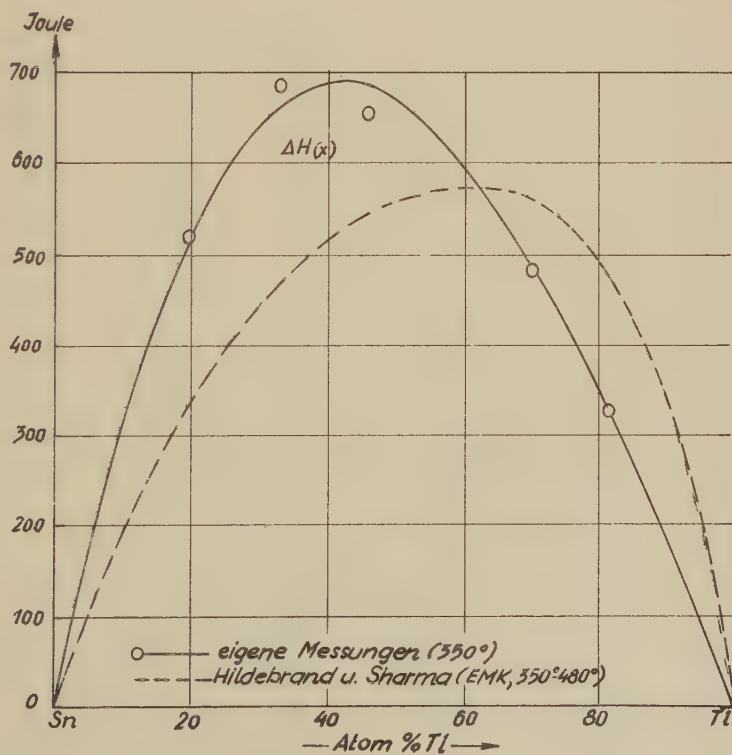
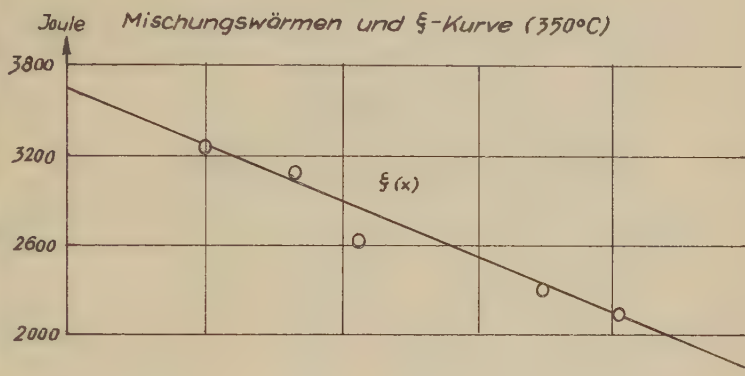
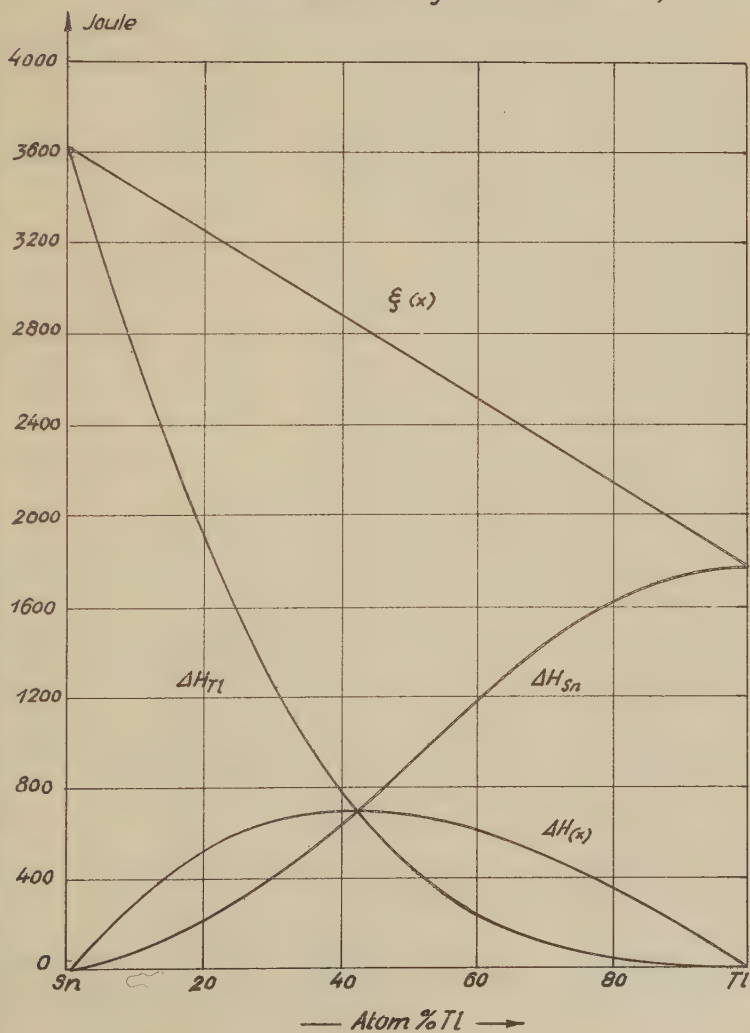
Sn-Tl

Abb. 23

Sn-Tl

Partielle Mischungswärmen (350°C)



Tab. 10 Sn - Tl

Nr.	Sn	Tl	Tl-Leg.	Mol-%	%Sn	%Tl	n	W	$\Delta\theta$	$W \cdot \Delta\theta$	Q'	ΔH	ξ	$\Delta \bar{H}$	ϵ_1	$\bar{\xi}$	ϵ_2
1	47.21	20.02			80.24	19.76	0.496	9.65	26.7	257.7		519.9	3279	518	+2	3266	+13
2	40.30	35.09			66.42	33.58	0.511	9.66	36.6	353.6		691.7	3101	671	+21	3008	+93
3	31.74		65.45	81.52	53.95	46.05	0.615	9.74	31.5	307.4	94.6	654.2	2633	689	-35	2776	-143
4	17.56	71.90			29.66	70.34	0.499	9.65	24.9	240.3		481.8	2309	485	-3	2323	-14
5	11.15	84.69			18.48	81.52	0.508	9.66	17.2	166.2		327.0	2170	319	+8	2115	+55

Ergebnis: (x = Molenbruch von Tl)

$$\xi(x) = 3634 - 1864 x$$

$$\Delta H(x) = 3634 x - 5498 x^2 + 1864 x^3$$

$$\Delta H_{Tl} = 3634 - 10996 x + 11090 x^2 - 3728 x^3$$

$$\Delta H_{Sn} = 5498 x^2 - 3728 x^3$$

$$\text{Maximum: } x_{\max} = 0.4202$$

$$\Delta H_{\max} = 694.6 \text{ (Joule)}$$

Wertetabelle:

x_{Tl}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{Tl}	ΔH_{Sn}
0	3634		3634	0
0.1	3448	310	2641	51
0.2	3261	522	1849	190
0.3	3075	646	1232	394
0.4	2888	693	771	641
0.5	2702	676	443	909
0.6	2516	604	223	1174
0.7	2329	478	92	1416
0.8	2143	343	26	1610
0.9	1956	176	3	1735
1.0	1770	0	0	1770

Tab. 11 Tl - Zn

Nr.	Zn	Tl	Tl-Leg.	Mol-%	% Tl	% Zn	n	W(m)	$\Delta\hat{D}$	$W\Delta\hat{D}$	Q'	ΔH	ξ	$\Delta\bar{H}$	ξ_1	$\bar{\xi}$	ξ_2
1	1.10	95.11			96.499	3.501	0.4822	9.89	28.9	285.8		592.7	17544	605	-12	17908	-364
2	1.51	96.52			95.338	4.662	0.4953	9.90	39.4	390.1		787.6	17718	804	-83	18090	-370
3	1.56		98.03	95.34	90.956	9.044	0.5192	9.93	40.8	405.1	390.1	1531.5	18617	1535	-3	18650	-83
4	2.23		92.30	96.50	89.755	10.245	0.4971	9.91	63.4	628.3	274.4	1815.9	19747	1730	+85	18810	+940
5	15.07		50.00	89.76	47.831	52.169	0.4934	9.90	45.6	451.4	477.4	1882.4					
6	90.81	6.56			2.257	97.743	1.4210	11.02	53.6	590.7		415.7					
7	92.44	1.65			0.568	99.432	1.4220	11.02	20.6	227.0		159.6	28238	170	-10	30230	-1990
8	93.05	1.09			0.372	99.628	1.4285	11.02	15.5	170.8		119.6	32271	112	+7	30260	+2010

Ergebnis (x = Molenbruch von Zn):

$$\xi(x) = 17500 + 12800 x$$

$$H(x) = 17500 x - 4700 x^2 - 12800 x^3$$

$$\text{Maximum: hypothetisch) } x_{\max} = 0.564$$

$$\Delta H_{\max} = 6080 \text{ Joule}$$

$\Delta H(x)$ im Gebiet der Mischungslücke: $\Delta H(x) = 3560 - 3220 x$
 Ausdehnung der Mischungslücke bei 500°C $x_1 = 0.183$
 $x_2 = 0.987$

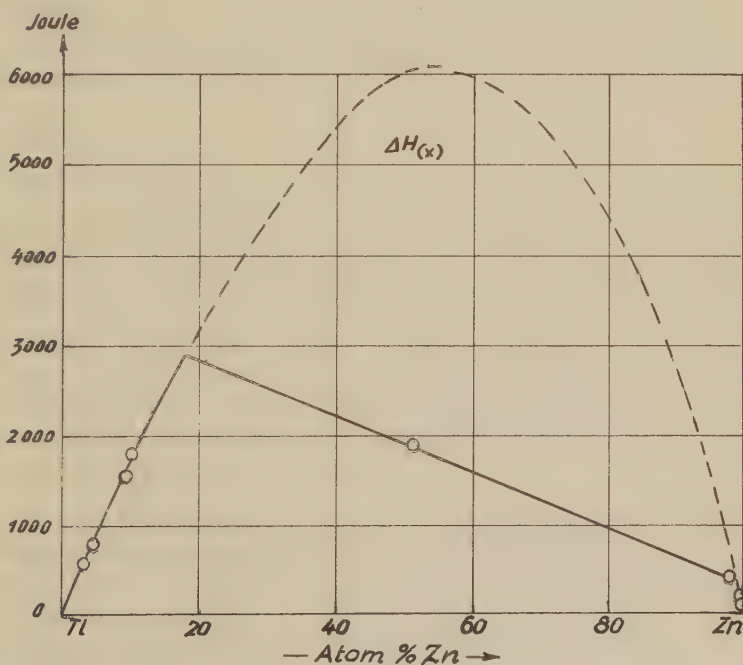
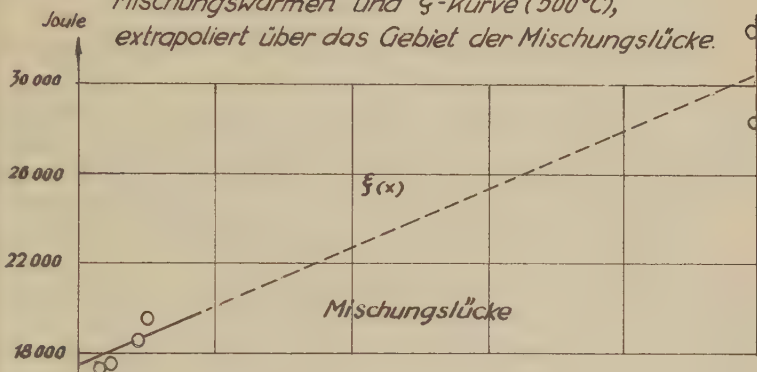
Wertetabelle

x_{Zn}	(x)	H(x)
0	17500	0
0.2	20100	3220
0.4	22600	5420
0.6	25200	6050
0.8	27700	4430
1.0	30300	0

Abb. 24

Tl-Zn

Mischungswärmen und ξ -Kurve (500°C),
extrapoliert über das Gebiet der Mischungslücke.



wärmen im heterogenen Gebiet. Da sich in einer späteren Arbeit die Mischungswärmen bei höherer Temperatur, bei der die Mischungslücke weiter zurückgedrängt ist, genauer ergeben, wurden keine weiteren Messungen zur Erhöhung der Genauigkeit durchgeführt. Auch die partiellen Mischungswärmen haben wir in diesem System nicht ausgerechnet.

9. Das System Pb-Zn.

Auch dieses System zeigt eine ausgedehnte Mischungslücke, die sich bei unserer Messtemperatur von 500°C von $x_{\text{Zn}} = 0.10$ bis 0.99 erstreckt. Unsere Ergebnisse zeigen Tabelle 12 und Abb. 25. Die beiden Messpunkte auf der Zn-Seite stimmen sehr gut überein, obwohl sie bei Konzentrationen unter $x_{\text{Pb}} = 0.003$ liegen. Die ξ -Kurve wurde linear über die Mischungslücke interpoliert.

Die kalorimetrischen Messungen von KAWAKAMI (Lit. 16) ergeben im homogenen Bereich nur etwa die halben Werte der von uns gemessenen Mischungswärmen. Die EMK-Messungen von KLEPPA (Lit. 17), durchgeführt bei einer mittleren Temperatur von 650°C , liegen dagegen um etwa 10% über den unsrigen.

Mit einem Kalorimeter, das bis zu 800°C anwendbar ist, wird später das System Pb-Zn noch besser erfasst werden können. Auch lässt sich dann die Mischungslücke kalorimetrisch bestimmen.

10. Das System Cd-Hg.

Wie bei den meisten Hg-Systemen liegen auch im System Cd-Hg mehrere Literaturangaben über thermochemische Daten vor. Kalorimetrische Messungen mit den flüssigen Komponenten fehlten jedoch bisher. Sie gestalten sich deshalb schwierig, weil Schmelzpunkt von Cd und Siedepunkt von Hg nahe beisammen liegen (321° bzw. 357°C). Wir beschränkten uns daher auf vier Messungen von Mischungswärmen, die mit den schon beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen im Schutzrohr bei 330°C vorgenommen wurden. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 13 sowie Abb. 26 und 27. Der Mischungsvorgang ist, wie überhaupt bei vielen Hg-Systemen, exotherm. Die ξ -Werte lassen sich gut linear interpolieren.

Zum Vergleich können wir drei Serien von Dampfdruckmessungen an den flüssigen Cd-Amalgamen heranziehen, die auf drei verschiedenen Methoden beruhen. HILDEBRAND, FOSTER u. BEEBE (Lit. 18) benutzten ein statisches Verfahren (322°), PEDDER u. BARRATT (Lit. 19) die Mitführungsmethode (284°). Die Autoren bestimmten jedoch nur die Aktivitäten, nicht deren Temperaturabhängigkeit, so dass die Auswertung auf Mischungswärmen exakt nicht möglich ist. Mit Hilfe der schon erwähnten Näherungsformel ermittelte KUBASCHEWSKI (Lit. 11) die in Abb. 26 eingezeichneten Kurven. Die Abweichungen im Extremum betragen etwa 15%.

in allerjüngster Zeit bestimmte MEYER-JUNGNIK (Lit. 20) ebenfalls die Dampfdrucke der Cd-Amalgame mit einer neuartigen Methode, bei der er die Konzentrationen von Cd in siedender Flüssigkeit und im Dampf bei vorgegebenem Siededruck ermittelte. Da auch die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten gemessen wurde, war die exakte Berechnung von $\Delta H(x)$ möglich. Sie führt auf die in Abb. 26 eingezeichneten Werte. Sie streuen ziemlich stark und ergeben sich um 35% negativer als unsere kalorimetrischen Werte. Interessanterweise sind diese etwa gerade das Mittel aller drei Dampfdruckmessungen.

Bei Zimmertemperatur sind die Cd-Amalgame bis $x_{\text{Cd}} = 0.09$ flüssig. So konnten TAMMANN u. OHLER (Lit. 21) in diesem kleinen Bereich mit einem gewöhnlichen Kalorimeter partielle Lösungswärmen von festem Cd $\Delta H_{[\text{Cd}]}$ bestimmen. Sie erhielten von $x = 0$ bis $x_{\text{Cd}} = 0.09$ den konstanten Wert von $\Delta H_{[\text{Cd}]}^{25} = 505 \text{ cal pro Grammatom}$. Wir können diesen Wert auf die partiellen Mischungswärmen der flüssigen Metalle umrechnen, indem wir die mit Hilfe der spezifischen Wärmen für flüssiges und festes Cd auf 25°C extrapolierte Schmelzwärme von Cd abziehen ($Q_S^{321} = 1450 \text{ cal/g-A}$, $Q_S^{25} = 1304 \text{ cal/g-A}$). Wir erhalten somit: $\Delta H_{\text{Cd}}^{321} = 7560 \text{ Joule/g-Atom}$. Im selben Flüssigkeitsgebiet variieren die von uns bestimmten partiellen Mischungswärmen von $\Delta H_{\text{Cd}}^{330} = -8110$ bei $x_{\text{Cd}} = 0$ bis $\Delta H_{\text{Cd}}^{330} = -7370 \text{ Joule}$ bei $x_{\text{Cd}} = 0.09$. Der Mittelwert beträgt also 7740 Joule , in recht guter Übereinstimmung mit TAMMANN u. OHLER, obwohl unser Wert letztlich nur eine Extrapolation nach kleinen Konzentrationen hin darstellt. Daher können wir auch über den genauen Konzentrationsverlauf in dem schmalen Randgebiet nichts Sicheres aussagen, wenn es auch unwahrscheinlich ist, dass ΔH_{Cd} hier konstant ist. Übrigens folgt aus der leidlichen Übereinstimmung zwischen unteren Werten und den bei Zimmertemperatur gemessenen, dass die Mischungswärmen keine wesentliche Temperaturabhängigkeit haben.

11. Zu den Systemen In-Sn, In-Pb, Pb-Tl, Hg-Pb, Hg-Zn, Hg-In.

Um für eine Gesamtdiskussion der Mischungswärmen der B-Metalle in unbekannten oder nur schlecht bekannten Systemen einen Anhaltspunkt zu haben, wurden hier Einzelmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14. Die Messungen wurden im Oxydationsschutzrohr bei 350°C (In-Sn, In-Pb, Pb-Tl), 335° (Pb-Hg) oder 250° (Hg-Zn) vorgenommen.

Im System Pb-Tl können wir EMK-Messungen von HILDEBRAND u. SHARMA (Lit. 14) zum Vergleich heranziehen. Der Absolutwert der negativen Mischungswärmen, die daraus abgeleitet wurden, ergibt sich um etwa 15% höher als bei unserem Messpunkt.

Tab. 13 Cd - Hg

Nr.	Cd	Hg	%Cd	%Hg	n	W(n)	$\Delta \hat{J}$	$W \cdot \Delta \hat{J}$	ΔH	ξ	$\Delta \bar{H}$	ε_1	ξ	ε_2
1	13.00	13.84	62.635	37.365	0.1846	9.53	50.2	478.4	2592	11075	2546	+46	10879	+196
2	22.58	26.27	60.537	39.463	0.3318	9.53	87.5	833.9	2513	10519	2577	-64	10787	-268
3	14.44	40.81	38.706	61.294	0.3319	9.53	82.5	786.2	2369	9986	2330	+39	9823	+163
4	9.21	50.80	24.446	75.554	0.3352	9.53	59.1	563.2	1680	9096	1698	-18	9193	-97

Funktionen (x = Molenbruch von Hg):

$$\xi(x) = -12529 + 4415 x \text{ (Joule/g-Atom}^2 \text{)}$$

$$\Delta H(x) = -12529 x + 16944 x^2 - 4415 x^3 \text{ (Joule)}$$

$$\Delta H_{Hg} = -12529 + 33888 x - 30189 x^2 + 8830 x^3 \text{ (Joule)}$$

$$\Delta H_{Cd} = -16944 x^2 + 8830 x^3 \text{ (Joule)}$$

$$\text{Maximum: } x_{\max} = 0.4482$$

$$\Delta H_{\max} = 2609.2 \text{ Joule}$$

Wertetabelle

x_{Hg}	$\xi(x)$	$\Delta H(x)$	ΔH_{Hg}	ΔH_{Cd}
0	-12529	0	-12529	0
0.1	-12087	-1088	-9433	-160
0.2	-11646	-1863	-6888	-607
0.3	-11205	-2353	-4842	-1287
0.4	-10763	-2584	-3239	-2146
0.5	-10322	-2581	-2028	-3132
0.6	-9880	-2371	-1157	-4293
0.7	-9438	-1981	-571	-5274
0.8	-8997	-1439	-219	-6323
0.9	-8555	-770	-46	-7288
1.0	-8114	0	0	-8114

Abb. 26

Cd-Hg

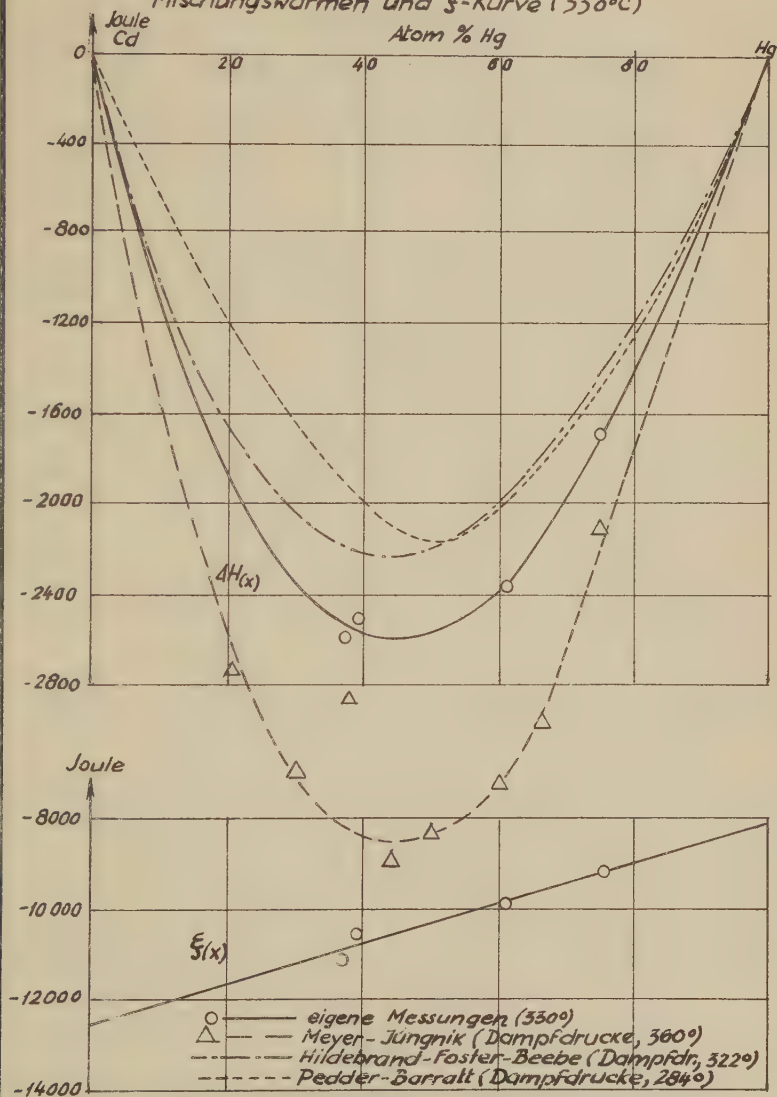
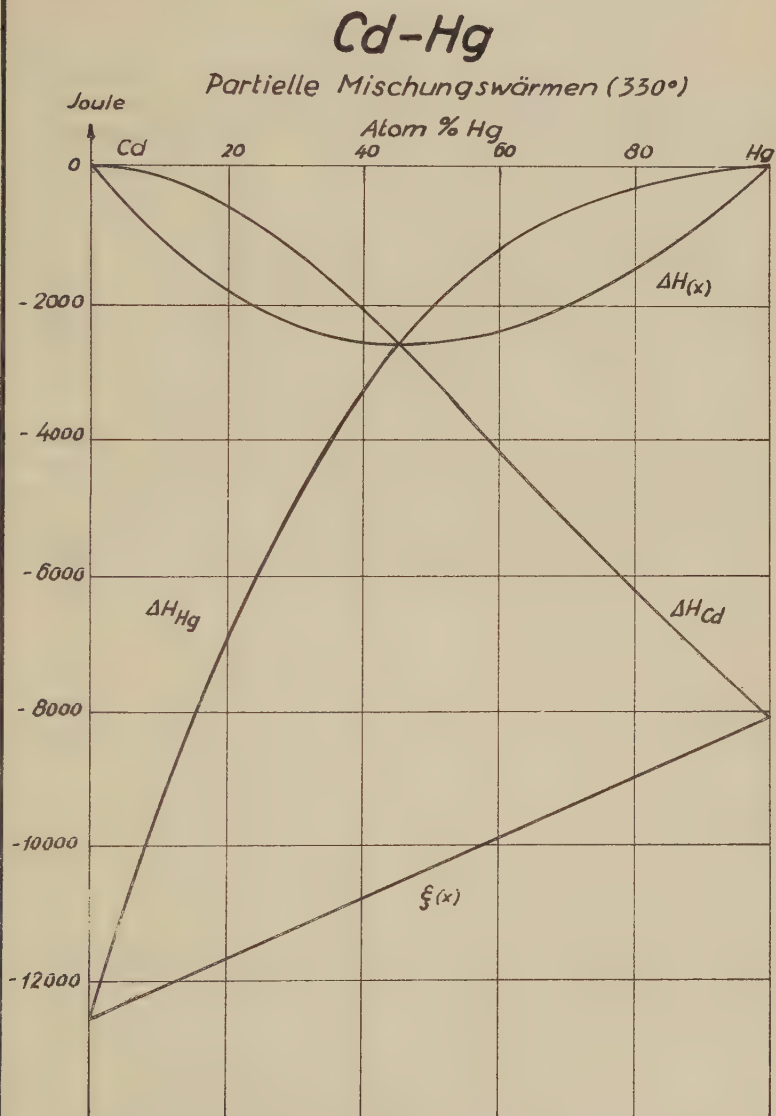
Mischungswärmen und ξ -Kurve (330°C)

Abb. 27



Im System In-Sn ergibt sich eine sehr kleine Mischungswärme. Sie ist negativ, während sie sich bei In-Pb als positiv erwies. Wegen des Mangels an In konnten die Systeme nicht umfassend bearbeitet werden. Dies bleibt wie bei allen anderen Systemen, die in dieser Nummer aufgezählt sind, späteren Arbeiten überlassen. Es kam uns nur auf einen Anhaltspunkt an.

Auch das System Hg-Pb zeigt eine sehr kleine positive Mischungswärme. Die aus Dampfdruckmessungen von HILDEBRAND, FOSTER u. BEEBE (Lit. 18) mit der Näherungsformel berechneten Werte liegen etwa doppelt so hoch, als es unserem Messpunkt entspricht.

Im System Hg-Zn liegt der Schmelzpunkt von Zn überhalb des Siedepunktes von Hg. Es wurde daher bei 250°C festes Zn in Hg gelöst und mit Hilfe der Schmelzwärme aus der Lösungswärme auf die Mischungswärme geschlossen. Unser Wert liegt etwa um 20 % höher als es den Näherungswerten von KUBA - SCHEWSKI (Lit. 11) entspricht, die auf Dampfdruckmessungen von PEDDER u. BARRATT (Lit. 19) bzw. von HILDEBRAND (Lit. 22) fussen.

Im System In-Hg nahmen wir zwei Messungen vor, sowohl bei einer In-reichen wie einer In-armen Konzentration. Danach ergeben sich die Mischungswärmen als stark negativ und praktisch regulär. Dasselbe Ergebnis fand KLEPPA (Lit. 28) kürzlich bei einer umfassenderen kalorimetrischen Untersuchung des Systems. Die Abweichung von unseren Werten beträgt etwa 2 %.

Tab. 14 In - Sn

Sn	In	%In	%Sn	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	ΔH	ξ
53.20	5.50	9.661	90.339	0.4961	9.65	4.0	38.6	77.8	891.4

$$W = 9.27 + 0.77 n$$

In - Pb

Pb	In	%In	%Pb	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	ΔH	ξ
92.90	5.454	9.583	90.417	0.4959	9.65	14.4	139.0	280.3	3234

$$W = 9.27 + 0.77 n$$

Pb - Tl

Pb	Tl	%Pb	%Tl	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	ΔH	ξ
87.57	15.046	85.16	14.84	0.4963	9.65	24.8	239.3	482.2	3816.1

$$W = 9.27 + 0.77 n$$

Hg - Pb

Hg	Pb	%Hg	%Pb	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	ΔH	ξ
30.78	15.96	66.58	33.42	0.2406	(9.65)	12.0	115.9	481	2160

$$W = 9.65$$

Hg - Zn

Hg	Zn	%Hg	%Zn	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	QSchmelz	ΔH	ξ
64.28	2.48	0.894	0.106	0.358	9.55	-37.6	-359.1	+273.6	+230	+2520

$$W = 9.27 + 0.77 n$$

In - Hg

Hg	In	%Hg	%In	n	W(n)	$\Delta\beta$	$W \cdot \Delta\beta$	ΔH	ξ	$\Delta \bar{H}$	ε_1	$\bar{\xi}$	ε_2
9.32	50.53	75.62	24.38	0.3331	9.53	59.7	568.9	1708	9260	1670	+38	9060	+200
13.79	11.21	31.74	68.26	0.1760	9.41	35.9	337.8	1919	8860	1963	-44	9060	-200

Ergebnis: $\xi(x) = -9060 \pm 23$ (Joule)

$$\Delta H(x) = -9060 x + 9060 x^2 \text{ (Joule)}$$

Anmerkung:

Ausser den in dieser Arbeit gemessenen Systemen stützen wir uns bei der folgenden Diskussion auf die Ergebnisse folgender Autoren:

O. J. KLEPPA (Lit. 23) (Sn-Zn, Cd-Sn, Sn-Pb, Cd-Pb).	} neuere kalorimetrische Messungen.
F. HUBER (Lit. 3) (Bi-Pb, Bi-Sn).	
W. SCHILLING (Lit. 4) (Bi-Cd).	
E. MÜLLER (Lit. 5) (Cd-Zn, Bi-Zn).	
M. KAWAKAMI (Lit. 16) (Bi-Sb, Hg-Sn, Sb-Pb, Cd-Sb, Sb-Zn):	ältere kalorimetrische Messungen.
GENTA, FIORANI u. VALTENTI (Lit. 24) (Ga-Zn):	Messungen von EMK und $dEMK/dT$.
HILDEBRAND u. EASTMAN (Lit. 25) (Bi-Hg, Tl-Hg):	Messungen der EMK bzw. der Dampfdrucke ohne Temperaturabhängigkeit.
HILDEBRAND, FOSTER u. BEEBE (Lit. 18) (Pb-Hg):	EMK ohne Temperaturabhängigkeit.
HILDEBRAND u. SHARMA (Lit. 14) (Pb-Tl):	EMK mit Temperaturabhängigkeit.
FRANTIK u. McDONALD (Lit. 26) (Sb-Sn):	EMK mit Temperaturabhängigkeit.

Die Ergebnisse der auf den älteren Arbeiten fussenden Berechnungen der Mischungswärmen, die teilweise Näherungscharakter haben, sind in „Thermochemie der Legierungen“ von F. WEIBKE u. O. KUBASCHEWSKI (Lit. 11) bzw. in „Thermochemical Data of Alloys“ von O. KUBASCHEWSKI u. I. A. CATTERALL (Lit. 15) zusammengestellt.

V. Diskussion

1. Phänomenologisches.

Wir wollen als erstes die Mischungswärmen von Systemen mit einem gemeinsamen Partner betrachten. So sind in Abb. 28 die ξ -Kurven aller Systeme mit Bi als gemeinsamem Partner in einem zweidimensionalen Schema zusammengestellt, das genau dem Periodensystem entspricht. Die Abbildungen 29 bis 35 zeigen in entsprechender Weise die Systemreihen mit Sb, Pb, Sn, Tl, In, Cd und Zn als gemeinsamem Mischungspartner. Diese zweidimensionalen Schemen umfassen gerade die B-Metalle. Die Darstellung der ξ -Kurven wurde so gewählt, dass am linken Ende die Konzentration des gemeinsamen Partners 1 beträgt. Die in der Darstellung ausgezogenen ξ -Kurven sind genau bekannt, während die gestrichelten nur ungefähre Werte darstellen, die noch nicht als gesichert gelten können. Eingezeichnete Kreuze, wie bei den Systemen In-Sn und In-Pb, ergaben sich als Einzelmessungen dieser Arbeit, die lediglich Anhaltspunkte für die sonst völlig unbekannten Mischungswärmen dieser Systeme geben sollten. Der weitere Verlauf der ξ -Kurven ist zu einer besseren Übersicht punktiert gezeichnet, so wie er auf Grund von Analogien zu vermuten ist. In einigen Systemen, besonders bei Ga und Ge als Partner, können noch keine Angaben gemacht werden. Da dies aber Randsysteme sind, bieten die acht aufgestellten Reihen trotzdem den Eindruck einer gewissen Vollständigkeit.

Betrachten wir die Bi-Reihe in Abb. 28. Dabei wollen wir uns zunächst weniger für den Einzelverlauf der ξ -Kurven interessieren, sondern für deren absolute Lage, die etwa durch den Mittelwert gegeben ist. Man erkennt, dass die relative Lage der Kurven zueinander jeweils in den Perioden V und VI völlig analog ist. Dabei tritt beide Male beim III-V-System (Bi-In, Bi-Tl) ein ausgeprägtes Minimum auf. Je mehr die Systeme von der III-V-Kombination abweichen, desto höhere Werte nehmen die ξ -Kurven an. Wegen dieser deutlichen Periodizität in der Grösse der Mischungswärmen dürfen wir in der weniger erforschten vierten Periode einen ganz entsprechenden relativen Verlauf der ξ -Funktionen annehmen. Die absolute Lage ist hierbei durch das bekannte System Bi-Zn gegeben. Die Periodizität befähigt uns also zu Abschätzungen in noch unerforschten Systemen.

Betrachten wir nunmehr die Systeme der einzelnen Gruppen der Bi-Reihe, so lässt sich auch hierbei eine Gemeinsamkeit feststellen: Innerhalb einer Gruppe sind die ξ -Funktionen um so positiver, je kleiner die Periodennummer ist, d. h. je entfernter die betreffende Periode von der des Wismuts ist. Etwas grob ausgedrückt bedeutet das: Man erhält die ξ -Kurven der fünften Periode aus denen der sechsten, indem man diese um einen gewissen Betrag erhöht, diejenigen der vierten aus denen der dritten, indem man diese wiederum um einen ähnlichen Betrag vergrössert.

Abb. 28

ξ -Kurven der Bi-Reihe.

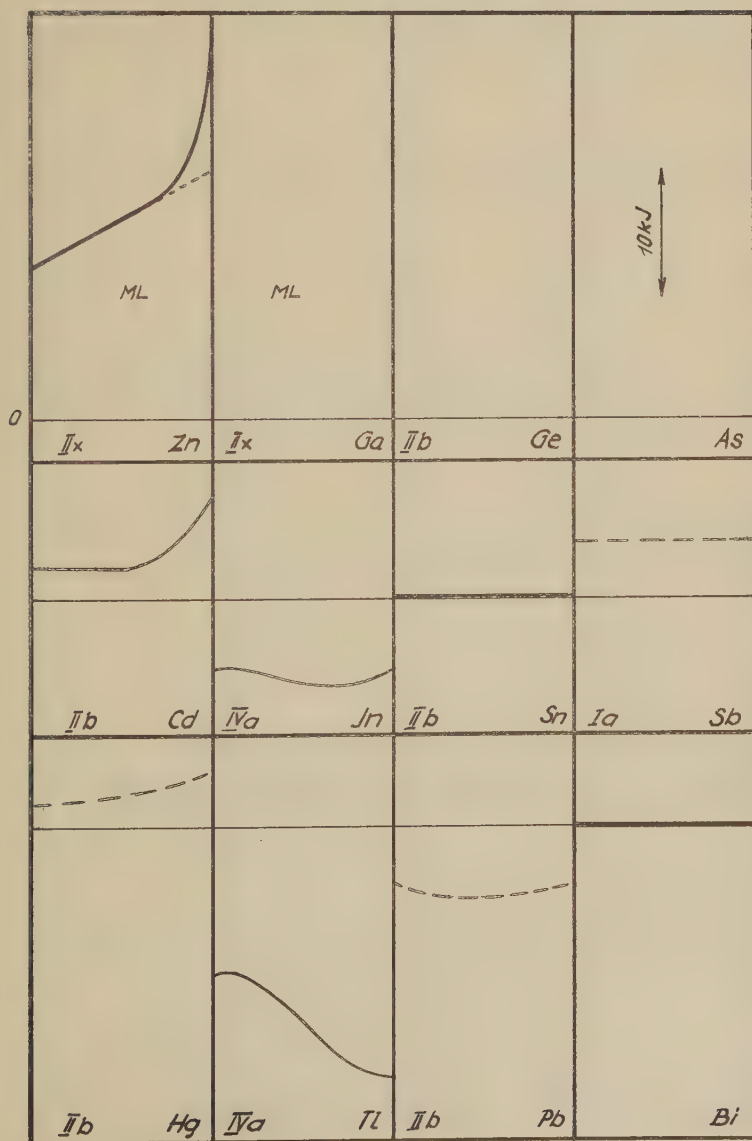


Abb. 29

ξ -Kurven der Sb-Reihe.

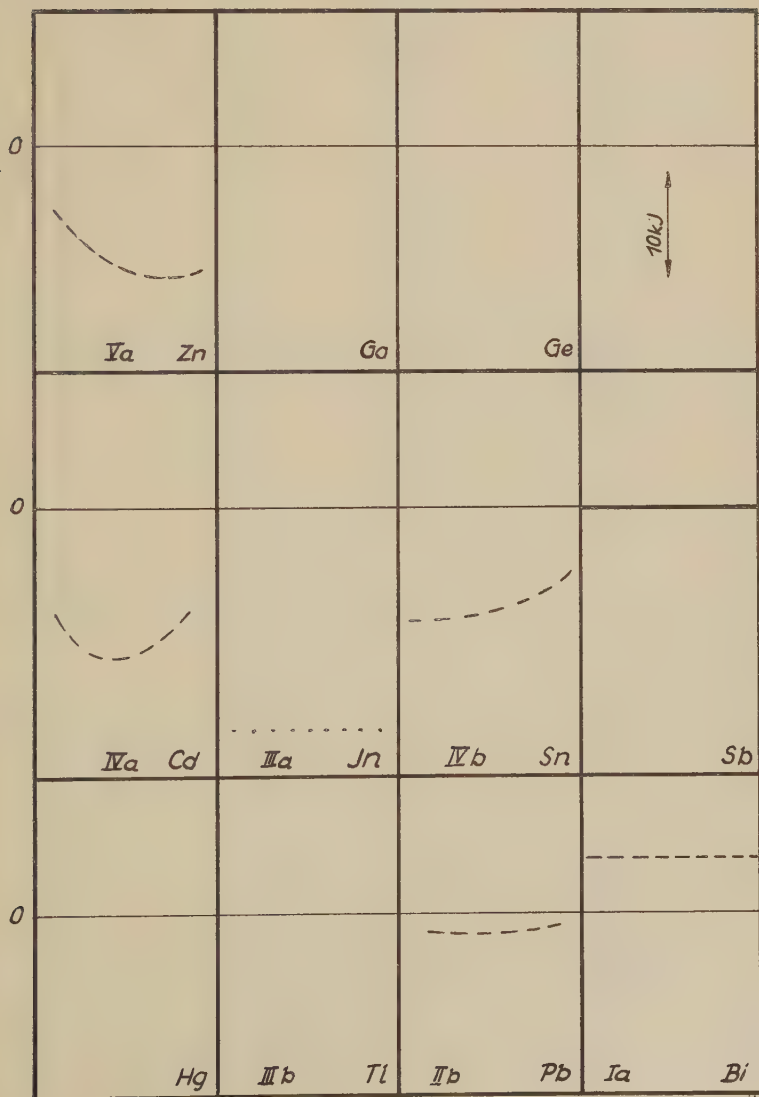
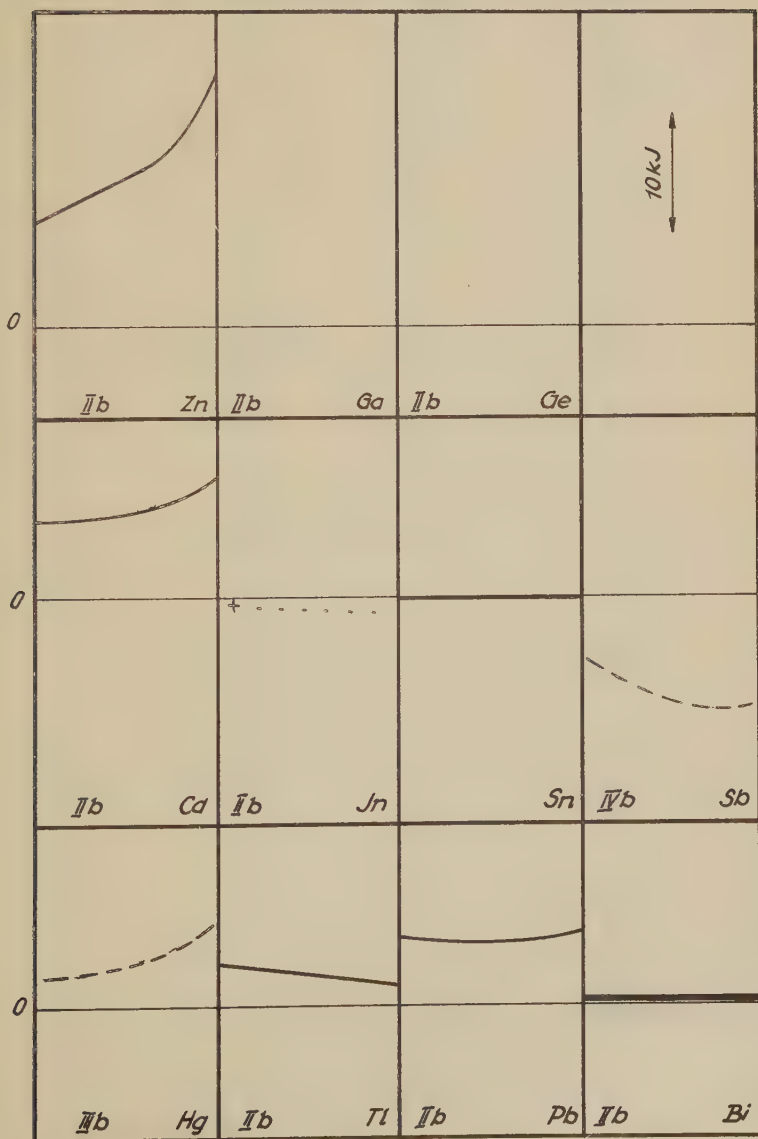




Abb. 31

ξ -Kurven der Sn-Reihe.



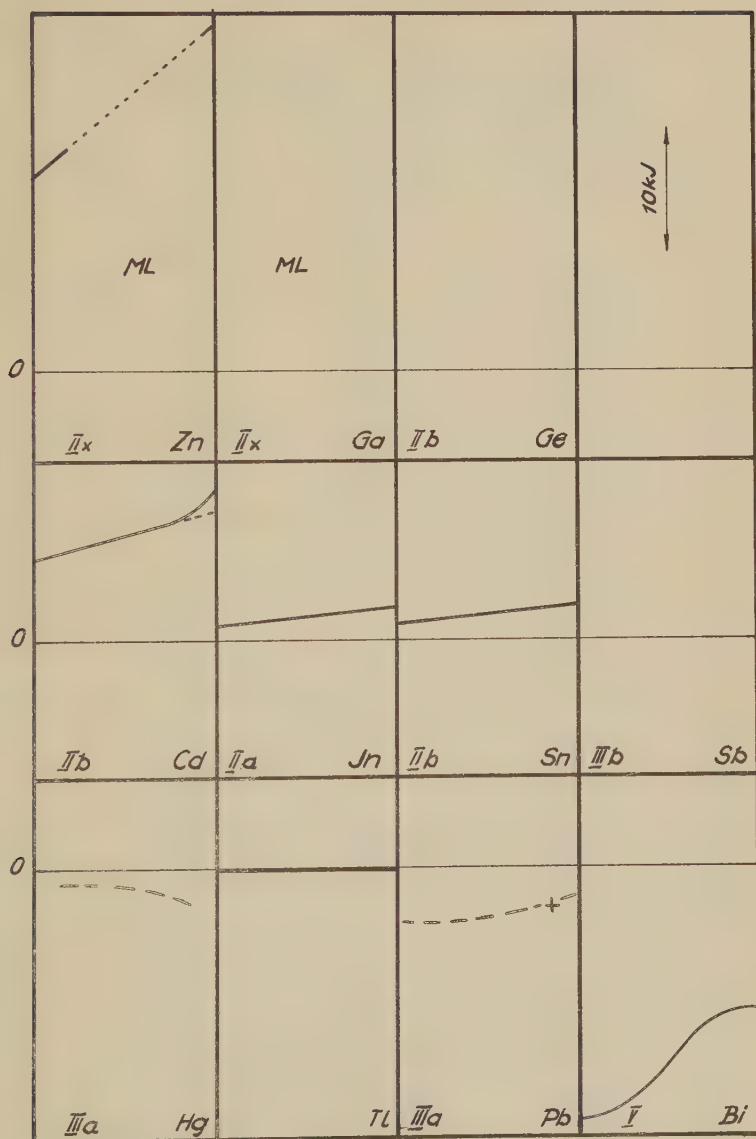
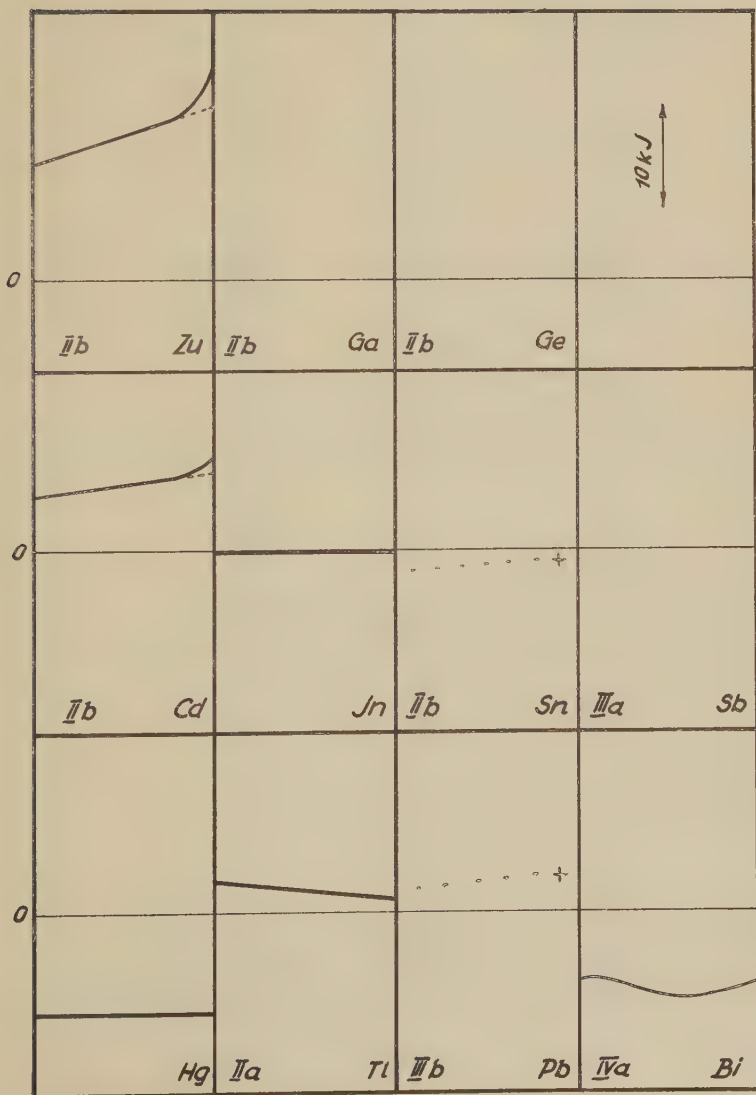
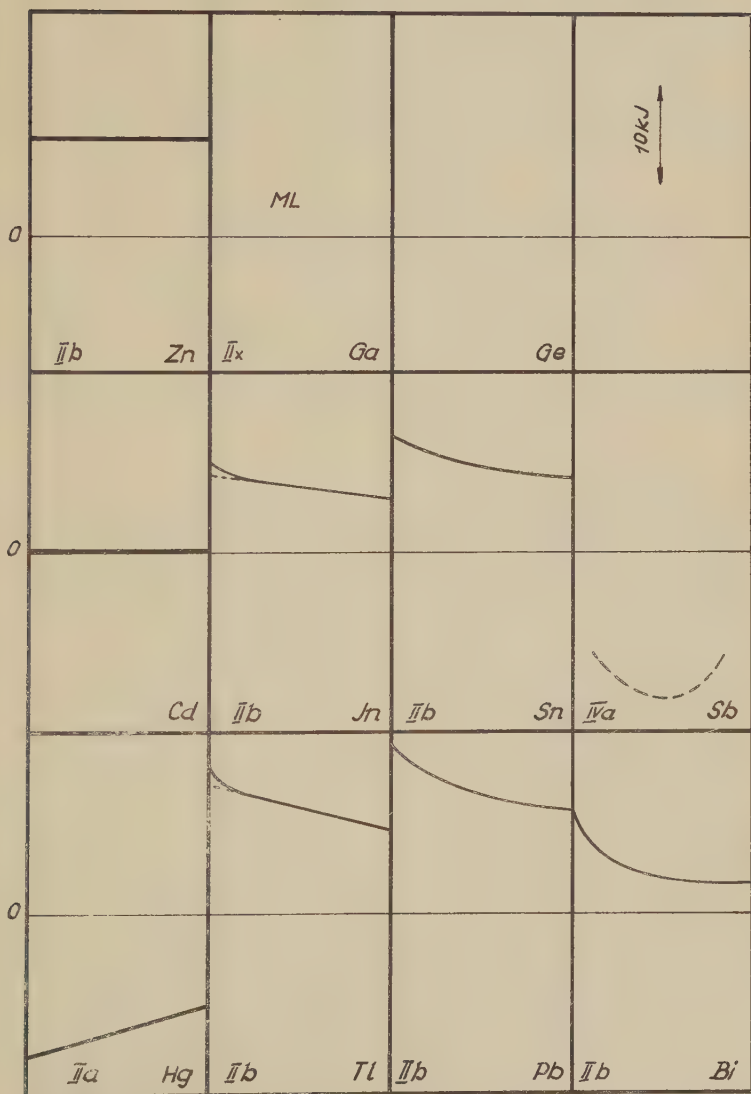
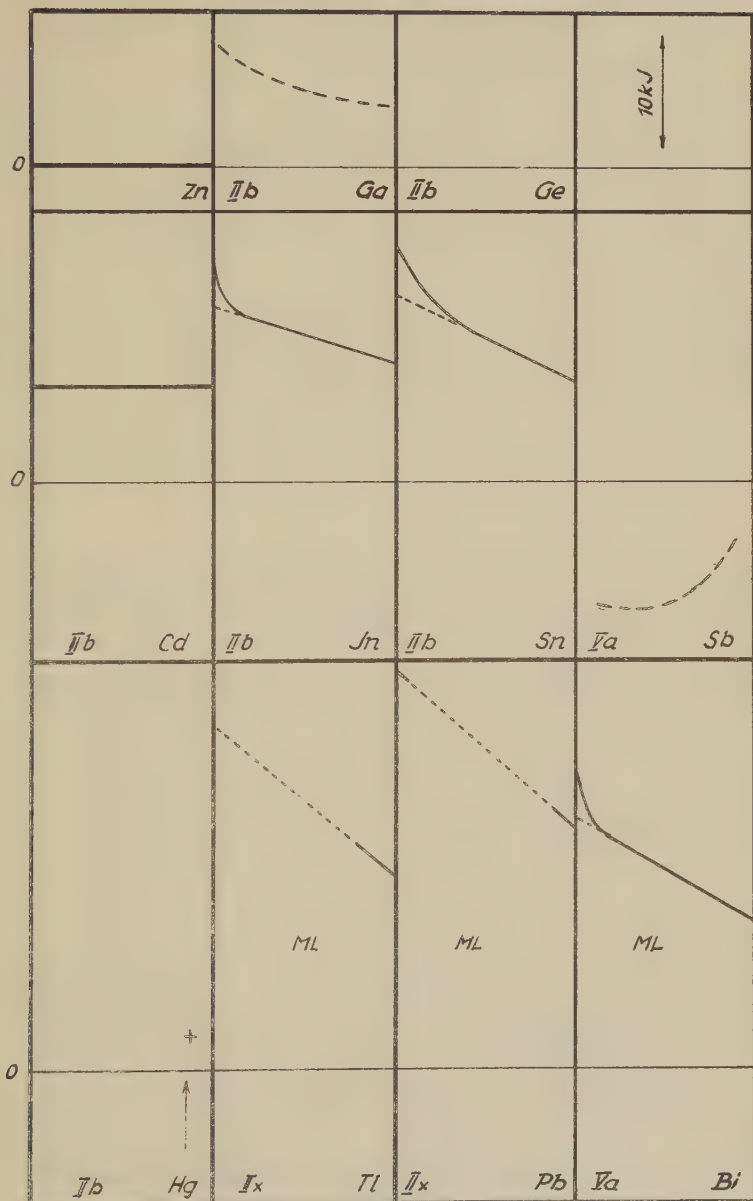
ξ - Kurven der Tl-Reihe.

Abb. 33

ξ -Kurven der In-Reihe.



ξ -Kurven der Cd-Reihe.

ξ -Kurven der Zn-Reihe.



Natürlicherweise ist nun die Sb-Reihe zu behandeln, von der wir ähnliches Verhalten der Mischungswärmen, vor allem denselben relativen Verlauf in den Perioden, erwarten wie bei der Bi-Reihe. Zwar sind in dieser Arbeit keine Mischungswärmen mit Sb wegen des hohen Schmelzpunkts gemessen worden, doch wollen wir dennoch die bei Bi gewonnenen Erfahrungen an den wenigen bisher untersuchten Sb-Systemen prüfen, wenn diese auch nur unsicher bekannt sind. Abb. 29 zeigt diese Sb-Reihe. Nehmen wir im noch unerforschten System In-Sb die ξ -Kurve bei etwa -20 Kilojoule an (punktierte Linie), so würde die fünfte Periode tatsächlich ungefähr denselben relativen Verlauf wie bei der Bi-Reihe zeigen. Auch die zwei in der sechsten Periode bekannten Systeme fügen sich sehr gut in einen solchen Verlauf ein. Bei Betrachtung der einzelnen Gruppen erkennt man wiederum, dass die ξ -Kurven in der Periode des gemeinsamen Partners, hier also der fünften, die tiefste Lage annehmen. Größenordnungsmässig können wir uns wieder die ξ -Funktionen der vierten und sechsten Periode durch Vergrössern der ξ -Werte der dritten Periode um gewisse Beträge entstanden denken. Eine zufriedenstellende Diskussion der Sb-Reihe müssen wir jedoch einer späteren Arbeit überlassen, welche die Lücken ergänzt und die ungenau bekannten Systeme nachprüft.

Als nächstes untersuchen wir die Pb- und Sn-Reihe (Abb. 30, 31). Der Verlauf in den einzelnen Perioden ist recht merkwürdig. Bei Unkenntnis der Mischungswärmen in den In- und Tl-Systemen konnte man bisher vermuten, die Lage der ξ -Kurven einer Periode müsse von einem höchsten Wert in der Gruppe II gleichmässig in einen tiefsten Wert in Gruppe V übergehen. Diese Vermutung trifft in keiner Weise zu. Dafür können wir die völlige Periodizität der Mischungswärmen feststellen: Nicht nur die fünfte und sechste Periode einer jeden Reihe stimmen unter sich im relativen Verlauf überein, vielmehr ähneln sich auch die Sn- und Pb-Reihe in erstaunlichem Masse. In jeder Periode nehmen die ξ -Kurven nun im Gegensatz zur Bi-Reihe zwei tiefste Lagen an, und zwar bei den III-IV-Legierungen und bei den IV-V-Legierungen. Für die weniger bekannten zweiten Perioden vermuten wir natürlich ein ähnliches Verhalten.

Betrachten wir die Gruppen, so finden wir die schon bei der Bi- und Sb-Reihe gefundene Regel bestätigt: Die tiefste Lage der ξ -Kurven ist in der Periode zu finden, zu der der gemeinsame Partner gehört. So ist die Lage der ξ -Kurven der Pb-Reihe in der sechsten Periode am tiefsten, die der fünften Periode entstehen daraus durch Addition eines konstanten Betrags. In der Sn-Reihe ist entsprechend die tiefste Lage in der fünften Periode. Die Werte der vierten und sechsten Periode liegen um einen gewissen Betrag höher. Hier müssen wir jedoch bereits eine Ausnahme feststellen: Im Randsystem Hg-Sn hat die ξ -Kurve eine etwas tiefere Lage als der Gruppenregel entspricht. Auch im folgenden werden die Hg-Systeme solche Ausnahmen bilden, und zwar in zunehmendem Masse bei der In- und Tl-Reihe sowie Zn- und Cd-Reihe.

Nicht mehr ganz so deutlich, aber immerhin erkennbar, ist die Periodizität in der In- und Tl-Reihe. Hier zeigen jeweils die beiden fünften und sechsten Perioden einen ähnlichen Verlauf. Sehen wir von den Hg-Systemen ab, so ähneln sich auch die fünften und sechsten Perioden innerhalb einer Reihe im Verlauf der ξ -Kurven. Auch das Gruppenverhalten ist dann normal: In der Tl-Reihe sind die tiefsten Werte in der sechsten, bei der In-Reihe in der fünften Periode zu finden. Innerhalb einer Periode ist der minimale Wert wieder bei den III-V-Legierungen. (Bei den Systemen In-Sb und Tl-Sb ist das allerdings unbewiesen.) Bei Ausnahmen fallen uns wieder die Hg-Systeme auf, die sich durch die besonders tiefe Lage ihrer ξ -Kurven auszeichnen.

Bei der Cd- und Zn-Reihe zeigen jeweils die beiden fünften und sechsten Perioden völlige Gleichheit im relativen Verlauf. Nicht ganz so stark ist die Ähnlichkeit von fünfter und sechster Periode innerhalb einer Reihe. Ausgeprägter ist sie wieder beim Vergleich von vierter und fünfter Periode in der Zn-Reihe, in der ausnahmsweise ein Ga-System bekannt ist. Es treten tiefste ξ -Werte bei den III-VI-Legierungen und II-II-Legierungen auf. Das Verhalten der ξ -Kurven ist innerhalb der Gruppen wiederum durch unsere Gruppenregel bestimmt.

2. Erklärung.

Wie schon erklärt, bedeutet eine tiefe Lage der ξ -Kurve eine hohe Stabilität der Legierungen des Systems. Der Periodenverlauf der ξ -Funktionen legt uns daher folgende Annahme nahe: Flüssige Legierungen, die aus Metallen der Gruppen III und V (bzw. II und VI) entstehen, zeichnen sich durch besonders hohe Stabilität aus, da die daraus resultierende Vierervalenz eine starke Bindung zwischen den Atomen bewirkt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass diese Legierungen schon in festem Zustand (besonders bei der Konzentration $x = 0.5$) intermetallische Verbindungen bilden, die sich häufig durch sehr hohen Schmelzpunkt auszeichnen (z. B. AlSb), ein Merkmal starker Bindung. Das Gitter ist dabei vom diamantartigen B_3 -Typ. Die Schmelzwärme dient nun offensichtlich nicht dazu, alle diese festen Bindungen zu zerstören, sondern lediglich dazu, die Gitterfehlstellen zu erhöhen. Im flüssigen Zustand der Legierung verbleibt eine Nahordnung mit einer starken atomaren Bindung, die stärker ist als die entsprechenden Dreier- oder Fünferbindungen der reinen Metalle. Die Ähnlichkeit im Energiezustand fester und flüssiger Legierung ist ein Beispiel dafür, dass gewisse strukturabhängige Eigenschaften im flüssigen Zustand analog verlaufen. So wird beispielsweise versucht, den Konzentrationsverlauf der elektrischen Leitfähigkeit in einem festen binären System auch in den Flüssigkeiten wenigstens in groben Zügen wiederzufinden. Dass wir die IV-IV-Legierungen des Systems Pb-Sn, die wie die obigen eine Achterkombination darstellen, nicht in die Gruppe mit hoher Stabilität einbezogen haben, liegt daran, dass Pb und Sn im metallischen Zustand

zweiwertig auftreten. Dass sie auch in ihren Legierungen keine Viererbindungen bilden, darauf weist das Fehlen einer intermediären Phase im Zustandsdiagramm hin. Über Ge dagegen, das seine Vierwertigkeit im hohen Schmelzpunkt und in der hohen Schmelzwärme zeigt, können wir hinsichtlich Mischungswärmen noch nichts aussagen. Aber auch wenn wir die Metalle der vierten Gruppe als vierwertig annehmen (wie das auch die Hume-Rotherysche Regel tut), erwarten wir keine besonders tiefe Lage der ξ -Kurve. Denn dann sind zwar die Viererbindungen der Legierung wieder sehr stark, aber es waren schon die Bindungen der vierwertigen Ausgangsmetalle von ähnlicher Stärke, so dass sich die besondere Stärke der Viererbindungen in den Mischungswärmen nicht bemerkbar macht, welche ja nur ein Mass für die Differenz von Bindungsstärken sind.

Es ist damit verständlich, dass bei den Legierungsreihen mit Bi, Sb, In und Tl als gemeinsamem Partner in den Perioden ein Minimum in der Lage der ξ -Kurven bei der III-V-Kombination auftritt. Nach dieser Achterkombination ist die nächst-stabilere Legierungsgruppe offenbar die Siebener- oder Neunerkombination. Damit erhalten wir in der Pb- und Sn-Reihe in jeder Periode zwei minimale ξ -Funktionen: bei den IV-V- und III-VI-Legierungen. Ebenso tritt in der Cd- und Zn-Reihe ein Minimum bei der III-VI-Kombination ein, deren Systeme den II-VI-Systemen benachbart sind.

Weiter lässt sich folgern, dass eine um so grössere zusätzliche Stabilität der Legierungen bewirkt wird, je grösser die chemische Ähnlichkeit der Partner ist, d. h. je weniger sie sich in Periodennummer und Gruppennummer unterscheiden. Daraus resultiert unsere Gruppenregel, nach der in einer Gruppe die ξ -Kurve des Systems die tiefste Lage hat, bei dem die beiden Partner in der gleichen Periode stehen. Auch die relativ tiefe Lage bei den II-II-Legierungen in der Cd- und Zn-Reihe liesse sich mit der chemischen Ähnlichkeit erklären.

Die Abweichungen mancher Hg-Systeme von der Periodizität sind jedesmal durch die erhöhte Stabilität ihrer Legierungen bedingt. Es ist dies offensichtlich eine weiterreichende Erscheinung. Beispielsweise bildet Al mit den Metallen der sechsten Periode Bi, Pb und Tl ausgedehnte Mischungslücken. Dabei scheint die Mischbarkeit von Bi nach Tl abzunehmen. Das darauffolgende Hg aber ist mit Al vollkommen mischbar, obwohl das Flüssigkeitsgebiet bis zu tiefen Temperaturen reicht und das Auftreten einer Mischungslücke begünstigen würde. Möglicherweise ist diese Stabilität der Hg-Legierungen mit dem stark heteropolaren Charakter von Hg verknüpft. Teilweise wird sie wohl auch durch die im Vergleich zu den anderen Metallen sehr kleine Verdampfungswärme bewirkt. Diese zeigt an, dass zum Zerreißen der Hg-Bindungen beim Mischvorgang nur wenig Energie erforderlich ist. Auch das sehr hohe spezifische Gewicht bzw. der im Vergleich zu Bi, Pb, Pl kleine Ionenradius von Hg sei im Zusammenhang mit der guten Mischbarkeit mit Al erwähnt.

3. Der Einzelverlauf der ξ -Kurven.

Es fällt auf, dass viele ξ -Kurven, besonders bei endotherm sich mischenden Legierungen, eine Neigung zeigen, wobei die höheren Werte beim Valenzärmeren Partner zu finden sind. Sie ist meist um so grösser, je grösser der Valenzunterschied ist. Praktisch reguläre Systeme (mit der Neigung Null) finden wir bei den valenzgleichen Systemen Cd-Zn, Bi-Sb und Pb-Sn. Es konnte jedoch keine Regularität bei den Systemen In-Tl oder Hg-Zn gefunden werden. Hier bedeutet auch die Gleichheit der Gruppennummern nicht die Gleichheit der Valenzen. Nach unserer Regel ist die Neigung der ξ -Kurven der Systeme Tl-Sn und Tl-Pb damit zu erklären, dass Pb und Sn nicht vier-, sondern zweiwertig vorliegen, während in den Systemen Pb-Zn, Pb-Cd, Sn-Cd und Pb-Zn eher auf eine Vierwertigkeit zu schliessen ist. Die Regel, welche Neigung der ξ -Kurve und Valenzunterschied in Beziehung setzt, ist bei den negativen Mischungswärmen häufig nicht erfüllt.

Auch beim Versuch, die Neigung der ξ -Kurve mit den Unterschieden im Molvolumen bzw. in den Ionenradien zu erklären, findet man kein voll befriedigendes Ergebnis. Die ξ -Kurve könnte deshalb auf der Seite des Partners mit kleinerem Ionenradius höhere Werte annehmen, weil beim Einbau eines grossen Atoms in eine Gruppe kleiner Atome mehr Energie benötigt wird als beim umgekehrten Vorgang. (Es werden mehr AA-Bindungen gesprengt, als neue AB-Bindungen erzeugt werden können.) Nicht zu erklären ist aber damit die Regularität des Systems Cd-Zn, in dem die Ionenradien bzw. Molvolumina beträchtliche Unterschiede aufweisen. Unglücklicherweise treffen bei fast allen Systemen, die wir hier studieren können, höhere Wertigkeit und grösserer Ionenradius zusammen, so dass wir eine klare Entscheidung für eine Valenz- oder eine Radienregel hier nicht treffen können.

Wir können das Problem noch von einem anderen Blickwinkel her betrachten. Die Metallkunde liefert uns eine Fülle von binären Systemen, bei denen eine Mischungslücke im flüssigen Zustand auftritt. Diese liegt im Zustandsdiagramm meist unsymmetrisch und zwar gegen den Partner mit dem kleineren Ionenradius hin verschoben (bei Darstellung in Atomprozenten). Das ist plausibel; denn kleine Atome lassen sich eher unter viele grosse einbauen als umgekehrt. Wegen des Zusammenhangs zwischen Stabilität und ξ -Kurve wird diese, wie weiter unten noch klarer hervorgeht, stets auf der Seite höhere Werte annehmen, nach der die Mischungslücke verschoben ist. Mit dieser Argumentation würde eine Radienregel für die Neigung der ξ -Kurven folgen.

Eine klare Entscheidung des ganzen Problems können wir aber erwarten, wenn die Mischungswärmen zwischen den Alkalimetallen und den B-Metallen gemessen werden. Erstere bringen nämlich neben kleiner Valenz einen extrem grossen

Ionenradius mit sich. Zwar zeigen solche Systeme ausgedehnte Mischungslücken, doch wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass bei vorsichtigem Arbeiten noch bei geringsten Konzentrationen eine Messmöglichkeit besteht. Die Ionenradien innerhalb der B-Metalle sind meist zu wenig verschieden, als dass man schon hier eine völlige Klarheit erwarten könnte.

Bei den stärker endothermen Mischungswärmen finden wir eine einheitliche Gestalt der ξ -Kurven: Sie steigen bis zur Randzone des Partners mit kleinerer Valenz (oder auch mit kleinerem Ionenradius) geradlinig an, erfahren dann aber eine stärkere Aufbiegung, die sich meist durch eine exponentielle Zusatzfunktion darstellen lässt. Auch die ξ -Kurven von Tl-Zn und Pb-Zn werden in Wirklichkeit nicht völlig linear verlaufen, sondern einen Durchhang aufweisen. Das war aber bei den ausgedehnten Mischungslücken bei 500° nicht zu messen. Der letzte exponentielle Anstieg kann mit Hilfe der sogenannten „cluster“ gedeutet werden. Die flüssigen Metalle bilden nämlich gewisse Atomverbände, die um so stärker sind, je höher die Valenz und je höher das Atomgewicht ist. Sie werden nun um so mehr aufgelöst je grösser die Verdünnung des Metalls durch ein anderes ist, so dass die Mischungswärmen am Rande besonders positiv ausfallen. Setzt man das Mass der Clusterauflösung proportional der Konzentration $1-x$ des anderen Partners, so ist, da die Clustermenge der Konzentration x proportional ist, das Auftreten einer Exponentialfunktion in den Mischungswärmen plausibel. Es muss jedoch bemerkt werden, dass in vielen Systemen keine Aussagen über den hochverdünnten Zustand gemacht werden können, da hier keine Messungen am Rande vorgenommen wurden.

4. Zusammenhang zwischen Mischungswärmen und Zustandsdiagramm.

Aus der bisherigen Diskussion geht bereits hervor, dass die Stabilität des flüssigen Zustands auch mit einer solchen des festen verknüpft ist. Je tiefer die ξ -Kurve eines Systems liegt, desto eher wird im festen Zustand eine intermediäre Phase auftreten. In Abb. 28 bis 35 ist daher bei jedem System neben der ξ -Kurve der Typus des Zustandsdiagramms angegeben. Dabei bedeutet:

Typus II a: 2 feste Phasen, peritektisches System.

II b: 2 feste Phasen, eutektisches System.

II x: 2 feste Phasen, Mischungslücke im flüssigen Zustand.

III a: 3 feste Phasen (1 intermediäre Phase, Maximum).

III b: 3 feste Phasen (1 intermediäre Phase, verdecktes Maximum).

IV: 4 feste Phasen (2 intermediäre Phasen).

V: 5 feste Phasen (3 intermediäre Phasen).

Es ergibt sich, dass in einem System im allgemeinen um so mehr intermediäre Phasen auftreten, je tiefer die ξ -Kurve verläuft. Der Typus II x beschränkt sich natürlich auf die Randperiode einer Reihe, die nach der Gruppenregel die positivsten ξ -Funktionen enthält. Auch tritt er nur bei den Reihen der Metalle der vierten und sechsten Periode auf, da sich nur hier eine grössere Differenz in der Periodennummer ergeben kann.

Kennt man die Aktivitäten des Systems, so lässt sich die Mischungslücke mit Hilfe der ξ -Kurve genau ausrechnen. Die kritische Temperatur der Mischungslücke ist ein sehr anschauliches Mass für die Stabilität der Legierungen. Um den sehr engen Zusammenhang zwischen kritischem Punkt und ξ -Kurve zu demonstrieren, wollen wir für ideale Bedingungen eine einfache Beziehung ableiten:

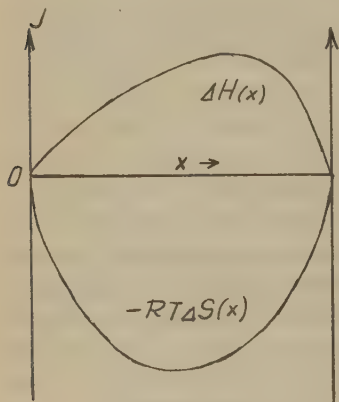


Abb. 36

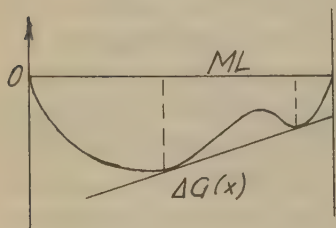


Abb. 37

Die Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie beträgt, wenn statt der Aktivitäten die Konzentrationen gesetzt werden:

$$\begin{aligned}\Delta G(x) &= \Delta H(x) + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \\ &= \xi \cdot x \cdot (1-x) + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)].\end{aligned}$$

Abb. 36 zeigt die beiden Teilfunktionen für eine bestimmte Temperatur T, Abb. 37 die Summe. Bei positiven Mischungswärmen gibt es stets eine Temperatur T_{krit} , unterhalb der $\Delta G(x)$ eine Einschnürung zeigen wird. (Wir denken uns den flüssigen Zustand beliebig weit unterkühlbar). In den Abbildungen erkennt man jetzt auch deutlich, wie die Neigung der ξ -Kurve (d. h. die Unsymmetrie von $\Delta H(x)$) eine Verschiebung der Mischungslücke im oben angegebenen Sinne bewirkt. Übrigens hat die Entropiefunktion bei den Konzentrationen $x = 0$ und $x = 1$ die Steigung unendlich, so dass es völlige Unmischbarkeit bei $T \neq 0$ nicht gibt. (Das folgt auch bei Verwendung von Aktivitäten.) Die Entmischungspunkte bei der jeweiligen Temperatur sind durch die Berührungspunkte der

Doppeltangente an $\Delta G(x)$ gegeben und sind nur graphisch zu ermitteln. Die Wendepunkte von $\Delta G(x)$ dagegen sind gegeben durch die einfache Gleichung:

$$\frac{d^2 \Delta G(x)}{dx^2} = -2\bar{\xi} - RT \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{1-x} \right) = 0.$$

Dabei ist zur Vereinfachung eine reguläre Mischung bzw. ein konstanter Mittelwert $\bar{\xi}$ der ξ -Kurve angenommen worden. Aus der resultierenden quadratischen Gleichung ergeben sich die Konzentrationen der Wendepunkte:

$$x = 0.5 \pm 0.5 \sqrt{1 - \frac{2 RT}{\bar{\xi}}}.$$

Bei der Temperatur des kritischen Punktes müssen die zwei Wendepunkte zusammenfallen, d. h. die Diskriminante muss Null sein:

$$1 - \frac{2 RT}{\bar{\xi}} = 0 ; \text{ daraus folgt:}$$

$$T_{\text{krit}} = \frac{1}{2 R}.$$

Bei idealen Verhältnissen (ideale Mischungsentropie, Regularität der Mischung) müsste also die kritische Temperatur dem $\bar{\xi}$ -Wert proportional sein. In Wirklichkeit kann die angegebene Formel nur für Abschätzungen nützlich sein. Die Nachprüfung in den Systemen Bi-Zn und Pb-Zn ergibt bei Verwendung eines Mittelwerts der ξ -Kurve beide Male einen um etwa 25% zu hohen Wert für die absolute kritische Temperatur. Dass die Abweichungen vom wahren Wert stets in derselben Richtung liegen, folgt daraus, dass die Aktivitäten, die wir für eine genaue Rechnung hätten verwenden müssen, bei endotherm sich mischenden Systemen stets grösser sind als die Konzentrationen.

Wegen des tiefen Schmelzpunktes und wegen der niedrigen Periodennummer zeigt Ga in seinen Systemen viele Mischungslücken, deren Ausdehnung jedoch nur an der Liquiduslinie ungefähr bekannt sind. Die Systeme lauten in der Reihenfolge zunehmender Mischbarkeit (Lit. 27): Ga-Hg, Ga-Tl, Ga-Pb, Ga-Cd, Ga-Bi (III-V-System), Ga-Sn, Ga-Zn, Ga-Sb (III-V-System!).

Die letzten drei Systeme sind im flüssigen Zustand völlig mischbar, das letzte zeigt sogar eine intermediäre Phase. Etwa dieselbe Reihenfolge hinsichtlich abnehmender ξ -Funktionen würden wir erhalten, wenn wir den Versuch unternähmen, aus Analogien unter Berücksichtigung unserer Gruppen- und Periodenregeln eine hypothetische Reihe für die Mischungswärmen mit Ga aufzustellen. (Dabei ist die Willkür bei der Schätzung von $\xi(x)$ nicht einmal so gross, da sich die Kurve sowohl in die Ga-Reihe als auch in die des Partners gut einzufügen hat.) Es ist zu hoffen, dass über die Zustandsdiagramme der genannten Systeme bald

mehr bekannt wird; die kritischen Punkte der Mischungslücken können nach unseren Abschätzungen nicht sehr hoch liegen. Auch in den anderen Systemen des Typus II x sind die Mischungslücken nur sehr wenig bekannt.

Zusammenfassung

Das Hochtemperaturkalorimeter von F. E. WITTIG, F. HUBER u. W. SCHILLING wurde dazu verwendet, die Mischungswärmen einer Reihe von binären Systemen, über die noch keine oder nur wenige thermochemische Daten bekannt waren, zu messen (In-Zn, In-Cd, In-Bi, Bi-Tl, In-Tl, Cd-Tl, Sn-Tl, Tl-Zn, Pb-Zn, Cd-Hg). Um auch in anderen Systemen für eine Gesamtdiskussion der Mischungswärmen der B-Metalle sichere Anhaltspunkte zu haben, wurden hier Einzelmessungen durchgeführt (In-Sn, In-Pb, Pb-Tl, Hg-Pb, Hg-Zn, In-Hg). Wegen der grossen Oxydierbarkeit von Tl und der Giftigkeit von Hg musste die Apparatur durch Einführung eines Schutzrohrs ins Kalorimeter abgeändert werden. Diese Massnahme erweitert ihren Anwendungsbereich beträchtlich, da damit auch die Alkalimetalle in die Untersuchungen mit einbezogen werden können.

Anhand dieser Messungen und den Ergebnissen früherer Arbeiten konnte eine ausgeprägte Periodizität bei den Mischungswärmen festgestellt werden, die sich ergibt, wenn man die Systeme mit einem gemeinsamen Partner nach Art des Periodensystems zusammenstellt. Das periodische Verhalten der Mischungswärmen konnte durch die Annahme einer besonderen Stabilität der flüssigen III-V-Legierungen bzw. der ähnlichen Siebener- und Neunerkombinationen qualitativ im wesentlichen erklärt werden. Auch der gegenseitige Abstand der Mischungspartner im Periodensystem steht im Zusammenhang mit den Mischungswärmen. Für deren ungefähre Grösse konnten Regeln angegeben werden, in die sich lediglich Hg mitunter nicht einfügt. Die Abweichungen bei Hg sind jedoch systematischer Art.

Aus dem Einzelverlauf der Mischungswärmen konnte nicht eindeutig geschlossen werden, welche Eigenschaft der Metalle, Valenz oder Ionengrösse, die Abweichungen von der Regularität bewirkt. Der Verlauf der Mischungswärmen innerhalb eines Systems ist immerhin in vielen Fällen gleichartig.

Zum Schluss wurde noch einmal der enge Zusammenhang zwischen Mischungswärmen, Stabilität der Legierungen bzw. Mischbarkeit bei einem System beleuchtet. Für ideale Voraussetzungen konnte eine einfache Beziehung zwischen ξ -Wert und kritischem Punkt der Mischungslücke abgeleitet werden. Aus den Ausdehnungen der Mischungslücken bei Ga-Systemen konnte geschlossen werden, dass die aufgestellten Regeln auch bei den Ga-Systemen zutreffen.

Literaturverzeichnis

- 1) O. J. Kleppa J. Phys. Chem. 59, 175 (1955)
- 2) F. E. Wittig, F. Huber Z. Elektrochemie 60, 1181 (1956)
- 3) F. Huber Diplomarbeit, Universität München 1957
Dissertation, Universität München 1957
- 4) W. Schilling Diplomarbeit, Universität München 1957
Dissertation, Universität München 1957
- 5) E. Müller, Diplomarbeit, Universität München 1957
- 6) L. L. van Laar, Thermodynamik binärer Gemische, Groningen 1935
- 7) I. Prigogine u. V. Mattot, J. Chem. Phys. 20, 49, 1950
- 8) W. L. Svirbely u. S. M. Selis, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 1532
- 9) W. Oelsen, Archiv f. Eisenhüttenwesen 27 (1956) ,
Heft 12, S. 743
- 10) O. Kubaschewski Z. Elektrochemie 1941, 47, 475
- 11) F. Weibke u. O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen,
Berlin, 1943
- 12) C. Wagner, G. Engelhardt, Z. phys. Chemie (A) , 1932, 159, 241
- 13) A. L. Vierk, Z. Elektrochemie 1950, 54, 436
- 14) L. H. Hildebrand u. J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 462
L. N. Sharma
- 15) O. Kubaschewski u. Thermochemical Data of Alloys,
J. A. Catterall, London, 1956
- 16) M. Kawakami, Z. anorg. allg. Chemie, 1927, 167, 345
Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1930, 19, 521
- 17) O. J. Kleppa J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 6028
- 18) J. H. Hildebrand, A. H. Foster, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) , 545
C. W. Beebe,
- 19) J. S. Pedder u. S. Barratt, J. Chem. Soc. , London, 1933, 537
- 20) W. Meyer-Jungnik, Z. phys. Chemie, 13, 184, 1957
- 21) G. Tammann u. E. Ohler, Z. anorg. allg. Chemie, 135 (1924) , 118
- 22) J. H. Hildebrand, Trans. Am. Electrochem. Soc. , 22 (1912)
319
- 23) O. J. Kleppa, J. Phys. Chem. , 1955, 59, 175, 354
- 24) V. Genta, M. Fiorani u. Gazz. Chim. Ital. 1955, 85, 103.
V. Valenti
- 25) E. D. Eastman, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) , 2020
37 (1915) , 2452
- 26) R. O. Frantik, McDonald Trans. Electrochem. Soc. 1945, 88, 243, 253
- 27) E. Jänecke Handbuch aller Legierungen
- 28) O. J. Kleppa u. M. Kaplan J. Phys. Chem. 61 (1957) , 1120



Lebenslauf

Am 10. April 1933 wurde ich, Egon Müller, als Sohn des Oberstlandesgerichtsrates Theo Müller und seiner Ehefrau Irmgard geb. Mayer, in Neuburg a. D. geboren. Von 1939 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Memmingen, anschliessend die Volksschule an der Wilhelmstrasse in München. 1943 wechselte ich an das heutige Alte Realgymnasium über. In der Kriegszeit war ich wegen der Evakuierung von 1944 bis 1945 an den Oberschulen in Kaufbeuren und Kempten. Seit Ende 1945 besuchte ich wieder das Alte Realgymnasium in München, an dem ich im Juli 1952 mein Abitur ablegte. Anschliessend begann ich mein Physikstudium an der Universität in München und legte dort im Juni 1955 die Diplom-Vorprüfung und im November 1957 die Diplom-Hauptprüfung für Physiker ab. Von Februar 1956 bis April 1958 hatte ich im Institut für Physikalische Chemie einen Laborplatz für die Diplomarbeit und für die Promotion.

REPORT

ANNUAL REPORT OF THE
COMMISSIONER OF THE
LAND OFFICE, ALABAMA
FOR THE YEAR 1900
ALBANY, N. Y.: J. B. LIPPINCOTT COMPANY, 1901.

